

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté des sciences appliquées
Département de génie civil

INFLUENCE DES INTERACTIONS DU COUPLE CIMENT/ADJUVANT
DISPERSANT SUR LES PROPRIÉTÉS DES BÉTONS —
IMPORTANCE DU MODE D'INTRODUCTION DES ADJUVANTS

Thèse de doctorat ès sciences appliquées
Spécialité : génie civil

Moussa BAALBAKI

Sherbrooke (Québec), Canada

Mars 1998

Au nom de Dieu, clément, le tout miséricordieux

Je dédie cette thèse

*à la mémoire de mon père Hussein Baalbaki
à la mémoire de mon beau-père Hani Basma
à la mémoire de ma belle-mère Afaf Basma née Bitar*

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements à ma précieuse mère, à mes frères et soeurs, à ma douce épouse Fatme et mes adorables enfants. Votre soutien toujours présent et vos encouragements m'ont permis de franchir plusieurs obstacles tout au long de mes études.

Je remercie mon directeur de thèse, le professeur Arezki Tagnit-Hamou, pour la précieuse formation qu'il a su me transmettre. Les nombreux conseils qu'il m'a prodigués m'ont permis de passer un agréable et fructueux séjour sous sa direction et méritent le témoignage de ma plus profonde gratitude.

Je veux aussi exprimer ma gratitude au professeur Pierre-Claude Aïtcin, pour la confiance qu'il a toujours témoignée à mon égard et son grand humanisme. Je n'oublierai jamais les 10 ans que j'ai passé dans votre magnifique équipe de béton.

Je remercie le professeur Carmel Jolicoeur et toute son équipe du département de chimie. Les analyses (ICP, UV, IR) ont été effectuées grâce à votre étroite collaboration. Un merci spécial à Marc-André Simard et à Anita Lemieux pour les nombreuses et stimulantes discussions.

Je remercie Monsieur Jean-Marie Moukwa d'avoir accepté de corriger cette thèse. Jean-Marie, c'est toi qui m'a montré la toute première fois comment introduire un superplastifiant dans un béton. Tu vois que ton geste à portée fruit.

Les nombreuses heures passées au laboratoire ne vont sûrement pas sans problèmes. C'est pour cette raison que je désire très sincèrement remercier toute l'équipe technique du groupe de béton: Irène Kelsey-Lévesque, Ghislaine Luc, Mario Rodrigue, Jean-Yves Roy, Sylvain Roy, Claude Faucher, Claude Poulin, Claude Aubé pour leur soutien et leur aide précieuse pendant la durée de mes travaux.

Généralement, un travail pareil ne se réalise pas seul. Une grosse part revient à tous mes collègues étudiants et professionnels de recherche qui se sont succédés tout au long de mon séjour à Sherbrooke. Merci pour leur soutien et leur encouragement. Un merci très particulier à Pierre-Claver Nkinamubanzi pour les nombreuses et intéressantes discussions scientifiques.

RÉSUMÉ

Les travaux de recherche de cette thèse de doctorat ont porté sur les phénomènes d'incompatibilité (ou de compatibilité) ciment/adjuvant dispersant en mettant l'accent sur l'influence du mode d'introduction des adjuvants sur les propriétés des bétons frais et durcis. Les aspects physiques et chimiques de l'interaction ciment/adjuvant a été reliés aux propriétés des bétons en tenant compte du rapport E/C, de la teneur en C_3A du ciment ainsi que du type d'adjuvant dispersant. Le programme expérimental proposé débute par une étude rhéologique et mécanique sur pâte et sur béton de façon à pouvoir vérifier si les phénomènes provoqués par un adjuvant sont observables dans les deux cas. Une fois que les essais sur béton sont validés sur pâte, nous poursuivons l'étude en caractérisant les différentes pâtes étudiées pour expliquer de façon plus fondamentale les différents comportements rhéologiques et mécaniques obtenus sur béton.

Il ressort de l'analyse des résultats que le comportement du superplastifiant à base de polynaphtalène (PNS) dépend surtout de son interaction avec les premiers produits d'hydratation du ciment. Cette interaction du superplastifiant PNS avec le ciment est remarquablement différente dans le cas où l'ajout du PNS est différé de quelques minutes par rapport au cas où il est introduit directement avec l'eau de gâchage. Lorsque le superplastifiant PNS est introduit directement avec l'eau de gâchage, on remarque la formation d'un gel blanc composé d'ettringite, de $CaCO_3$ et de polynaphtalène et ce composé organo-minéral est presque inexistant lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode différé. Ce gel organo-minéral se forme à partir de la solution entre les aluminates de calcium hydratés, les sulfates et le PNS, et est responsable de la perte d'affaissement du béton. En effet, la rhéologie des bétons et des pâtes est supérieure lorsque l'on ajoute le superplastifiant PNS en mode différé.

Les analyses au microscope électronique à balayage montrent que l'introduction du superplastifiant PNS en mode S1 (ajout direct) engendre la précipitation d'une plus grande quantité d'ettringite et de produit organo-minéral. Cette ettringite finement cristallisée, abondante et enchevêtrée aura pour conséquence de diminuer les propriétés rhéologiques des bétons et des pâtes. Ce phénomène ne s'observe pas lorsque le superplastifiant PNS est introduit en mode différé (les aiguilles d'ettringite sont moins denses, moins enchevêtrées, plus courtes et plus larges).

Le comportement du superplastifiant à base de polyacrylate (PAE) est très différent de celui du superplastifiant PNS. La différence la plus significative est que le mode d'introduction du superplastifiant PAE n'affecte nullement le comportement rhéologique du béton. Par ailleurs, le gel formé quand le superplastifiant PNS est introduit directement avec l'eau de gâchage, n'apparaît pas avec le superplastifiant PAE. Les essais d'adsorption montrent que le superplastifiant PAE utilisé dans cette étude s'adsorbe beaucoup moins que le superplastifiant PNS et son adsorption n'est pas fonction de la teneur en C_3A .

Un résultat très important est la concentration en calcium qui est beaucoup plus élevée avec le superplastifiant PNS, surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A . Il semble que l'hydratation des phases du ciment, en particulier le passage des ions calcium dans la solution, soit contrôlée par la présence du superplastifiant PAE. Ce blocage est d'ailleurs bien illustré par le retard de prise important enregistré dans le cas des bétons et des pâtes avec le superplastifiant PAE ainsi que lors des essais calorimétriques.

Les analyses au microscope électronique à balayage avec le superplastifiant à base de polyacrylate après 60 minutes d'hydratation du ciment montre de façon très nette que la surface des grains de ciment est dénudée de tout produit d'hydratation. Le ciment apparaît comme s'il n'avait subi aucune hydratation. Cette constatation confirme que le superplastifiant PAE a un effet retardateur très important sur l'hydratation du ciment. Ce retard ne se fait pas par un effet de colmatage tel que celui reconnu dans le cas des retardateurs de prise ou des réducteurs d'eau ordinaires puisque aucun dépôt n'apparaît sur la surface des grains.

En ce qui concerne les réducteurs d'eau, l'ajout en mode différé produit un certain effet bénéfique sur la rhéologie et dépend aussi du dosage surtout avec le réducteur d'eau de portée moyenne à base de lignosulfonate modifié (LM). Dans le cas du ciment à forte teneur en C_3A , le temps de prise est fortement retardé lorsque le réducteur d'eau ordinaire à base d'acide hydroxycarboxylique et glucose (CG) est ajouté en mode différé, alors que l'on ne remarque aucune différence avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM. Dans tous les cas, le réducteur d'eau ordinaire CG retarde plus la prise que le réducteur d'eau de portée moyenne LM. Les essais d'adsorption montrent que le réducteur d'eau ordinaire CG s'adsorbe beaucoup moins que celui de portée moyenne LM.

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION.....	1
2	SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
2.1	Le ciment Portland.....	4
2.1.1	Les constituants du ciment Portland.....	4
2.1.1.1	Silicate tricalcique (C_3S).....	6
2.1.1.2	Silicate bicalcique (C_2S).....	7
2.1.1.3	Aluminate tricalcique (C_3A).....	7
2.1.1.4	Aluminoferrite tétracalcique (C_4AF).....	7
2.1.1.5	Les composés mineurs.....	8
2.1.2	Hydratation du ciment Portland.....	8
2.1.2.1	Hydratation du silicate tricalcique.....	9
2.1.2.2	Hydratation du silicate bicalcique (βC_2S).....	11
2.1.2.3	Hydratation de l'aluminate tricalcique (C_3A).....	12
2.1.2.4	Hydratation de l'aluminoferrite de calcium (C_4AF)	14
2.1.2.5	Le rôle crucial du sulfate de calcium.....	15
2.2	Les adjuvants modifiant la rhéologie des bétons.....	16
2.2.1	Les réducteurs d'eau ordinaires.....	17
2.2.1.1	Mode d'action.....	19
2.2.1.2	Limitations.....	21
2.2.2	Les superplastifiants.....	23
2.2.2.1	Mode d'action.....	23
2.3	Les interactions ciment/adjuvants dispersants.....	28
2.3.1	La compatibilité ciment/adjuvants dispersants.....	29
2.3.2	Influence du mode d'introduction de l'adjuvant dispersant.....	32
3	BUT DE LA RECHERCHE ET APPROCHE EXPÉRIMENTALE....	33
3.1	Objectif.....	33
3.2	Approche expérimentale.....	35
3.2.1	Étude rhéologique et mécanique.....	35
3.2.1.1	Essais sur béton.....	36
3.2.1.2	Essais sur pâte.....	36
3.2.2	Caractérisation des pâtes et des suspensions.....	36

4	MATÉRIAUX UTILISÉS.....	37
4.1	Ciment.....	37
4.2	Granulats	37
4.3	Adjuvants.....	39
5	ÉTUDE RHÉOLOGIQUE ET MÉCANIQUE	42
5.1	Étude sur béton	42
5.1.1	Procédure de malaxage et mode d'introduction des adjuvants	43
5.1.2	Présentation et analyse des résultats	46
5.1.2.1	Affaissement.....	46
5.1.2.2	Temps de prise	54
5.1.2.3	Montée en température.....	59
5.1.2.4	Résistance à la compression et module d'élasticité..	65
5.2	Étude sur pâte.....	69
5.2.1	Présentation et analyse des résultats	71
5.2.1.1	Essai utilisant le cône Marsh.....	71
5.2.1.2	Essai au viscosimètre à cylindres coaxiaux.....	79
5.2.1.3	Calorimétrie.....	88
5.2.1.4	Résistance à la compression	94
5.2.1.5	Porosité au mercure.....	96
6	CARACTÉRISATION DES PÂTES ET DES SUSPENSIONS.....	103
6.1	Pouvoir dispersant des superplastifiants.....	103
6.2	Essais d'adsorption	110
6.2.1	Échantillonnage	111
6.2.2	Spectrophotométrie UV - Interactions ciments/superplastifiant PNS	111
6.2.3	Carbone organique total - Interactions ciment/superplastifiant..	113
6.2.4	Carbone organique total - Interactions ciment/réducteur d'eau	117
6.2.5	Carbone organique total - Interactions phases pures (C ₃ A, C ₃ S)/superplastifiant.....	119
6.3	Concentration des ions dans la solution	122
6.4	Conductivité électrique	130
6.4.1	Interactions ciment/superplastifiant	132
6.4.2	Interactions ciment/réducteur d'eau	135
6.5	Diffraction des rayons X.....	139

6.6	Microscope électronique à balayage.....	143
6.7	Synthèse des résultats.....	146
7	CONCLUSION	154
	RECOMMANDATIONS	159
	BIBLIOGRAPHIE	160

LISTE DES TABLEAUX

2.1	Principaux minéraux du ciment Portland et leurs caractéristiques.....	6
2.2	Caractéristiques de certaines molécules organiques.....	26
4.1	Caractéristiques chimiques et physiques des ciments	38
4.2	Caractéristiques des adjuvants dispersants	40
5.1	Composition des bétons réalisés pour la série 1	42
5.2	Composition des bétons réalisés pour la série 2.....	43
5.3	Valeurs des temps de prise pour la combinaison [superplastifiant PNS-ciment à faible teneur en C_3A].....	55
5.4	Valeurs des temps de prise pour la combinaison [superplastifiant PNS-ciment à forte teneur en C_3A].....	56
5.5	Valeurs des temps de prise pour les combinaisons [superplastifiant PAE - ciment à faible et à forte teneur en C_3A].....	57
5.6	Valeurs des temps de prise pour les combinaisons [ciment à faible teneur en C_3A - réducteurs d'eau CG et LM]	58
5.7	Valeurs des temps de prise pour les combinaisons [ciment à forte teneur en C_3A - réducteurs d'eau CG et LM]	58
5.8	Résistance à la compression et module d'élasticité des bétons fabriqués avec le superplastifiant PNS.....	66
5.9	Résistance à la compression et module d'élasticité des bétons fabriqués avec le superplastifiant PAE.....	67
5.10	Résistance à la compression et module d'élasticité des bétons fabriqués avec les réducteurs d'eau CG et LM.....	68
5.11	Composition des pâtes fabriquées avec les réducteurs d'eau CG et LM.....	70
5.12	Composition des pâtes fabriquées avec les superplastifiants PNS et PAE	70

LISTE DES FIGURES

2.1	Principe de fabrication du ciment Portland.....	5
2.2	Représentation schématique des constituants anhydres du clinker et des produits d'hydratation. L'aire des "cases" donne le volume approximatif des phases	10
2.3	Cinétique d'hydratation de C_3S	12
2.4	Cinétique d'hydratation de C_3A	13
2.5	Solubilité de différentes formes de sulfate de calcium dans l'eau distillée à 20 °C.....	16
2.6	Influence du rapport aluminat/sulfate dans la solution interstitielle sur la prise des pâtes de ciment Portland.....	17
2.7	Particules de ciment en l'absence d'un agent dispersant.....	18
2.8	Effet d'un dispersant sur le mélange ciment-eau	19
2.9	Les utilisations des adjuvants dispersants	19
2.10	Formules chimiques développées des principales molécules organiques entrant dans la composition des réducteurs d'eau actuels.....	20
2.11	Mode d'action des réducteurs d'eau suivant leur nature ionique.....	21
2.12	Influence du dosage d'un réducteur d'eau sur le pourcentage de réduction d'eau.....	22
2.13	Représentation schématique des molécules de base qui constituent les superplastifiants les plus connus	24
2.14	Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère à la surface d'une particule	25
2.15	Illustration schématique de la répulsion électrostatique entre deux particules. Influence de la masse moléculaire du polymère sur la charge électrique de surface après adsorption.....	27
2.16	Représentation schématique du phénomène de répulsion stérique	27
2.17	Illustration schématique du blocage des sites réactifs par les molécules d'un superplastifiant.....	28
2.18	Compatibilité ciment/superplastifiant/sulfate de calcium.....	30

2.19	Influence des interactions polynaphtalène/sulfate de calcium sur la prise	31
4.1	Distribution granulométrique des ciments.....	38
4.2	Distribution granulométrique de la pierre et du sable avec les limites granulométriques permises par la norme CSA A23-1-94.....	39
5.1	Procédure de malaxage et mode d'addition de l'adjuvant.....	45
5.2	Malaxeur à béton.....	45
5.3	Affaissement pour la combinaison [superplastifiant PNS-ciment à faible teneur en C ₃ A]	47
5.4	Affaissement pour la combinaison [superplastifiant PAE-ciment à faible teneur en C ₃ A]	47
5.5	Relation entre l'affaissement et le dosage en superplastifiant PAE	48
5.6	Affaissement pour la combinaison [superplastifiant PNS - ciment riche en C ₃ A de la série 1]	49
5.7	Affaissement pour les combinaisons [superplastifiant PNS - réducteur d'eau HC - ciment riche en C ₃ A de la série 2].....	50
5.8	Affaissement pour la combinaison [superplastifiant PAE-ciment riche en C ₃ A de la série 2]	51
5.9	Affaissement pour la combinaison [réducteur d'eau CG - ciment à faible teneur en C ₃ A]	52
5.10	Affaissement pour la combinaison [réducteur d'eau de moyenne portée LM - ciment à faible teneur en C ₃ A].....	52
5.11	Affaissement pour la combinaison [réducteur d'eau CG - ciment riche en C ₃ A de la série 1]	53
5.12	Affaissement pour la combinaison [réducteur d'eau de moyenne portée LM - ciment riche en C ₃ A de la série 2].....	54
5.13	Montée en température pour la combinaison [superplastifiant PNS - ciment à faible teneur en C ₃ A].....	60
5.14	Montée en température pour la combinaison [superplastifiant PAE - ciment à faible teneur en C ₃ A].....	61
5.15	Montée en température pour la combinaison [superplastifiant PNS - ciment riche en C ₃ A de la série 1].....	62

5.16	Montée en température pour les combinaisons [superplastifiant PNS - réducteur d'eau HC - ciment riche en C_3A de la série 2] - Essais sur mortier tamisé.....	62
5.17	Montée en température pour la combinaison [superplastifiant PAE - ciment à forte teneur en C_3A].....	63
5.18	Montée en température pour les combinaisons [réducteurs d'eau CG et LM - ciment à faible teneur en C_3A].....	64
5.19	Dégagement de chaleur pour les combinaisons [réducteurs d'eau CG et LM - ciment à forte teneur en C_3A].....	65
5.20	Cône Marsh.....	72
5.21	Écoulement au cône Marsh à 10 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A	73
5.22	Écoulement au cône Marsh à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A	73
5.23	Écoulement au cône Marsh à 10 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C_3A	74
5.24	Écoulement au cône Marsh à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C_3A	75
5.25	Écoulement au cône Marsh à 10 minutes avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à faible teneur en C_3A	76
5.26	Écoulement au cône Marsh à 60 minutes avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à faible teneur en C_3A	77
5.27	Écoulement au cône Marsh à 10 minutes avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à forte teneur en C_3A	78
5.28	Écoulement au cône Marsh à 60 minutes avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à forte teneur en C_3A	78
5.29	Courbes rhéologiques.....	80
5.30	Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et les ciments à faible et à forte teneur en C_3A (série 1).....	81
5.31	Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et les ciments à faible et à forte teneur en C_3A (série 1).....	82

5.32	Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C ₃ A (série 2).....	83
5.33	Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C ₃ A (série 2).....	83
5.34	Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PAE et les ciments à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 2)	84
5.35	Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PAE et les ciments à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 2)	85
5.36	Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau ordinaire CG et les ciments à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 1)	86
5.37	Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau ordinaire CG et les ciments à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 1)	86
5.38	Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM et les ciments à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 1).....	87
5.39	Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM et les ciments à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 1).....	88
5.40	Schéma du calorimètre utilisé pour les pâtes.....	89
5.41	Montée en température des pâtes confectionnées avec le ciment à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 1) et le superplastifiant PNS.....	90
5.42	Montée en température des pâtes confectionnées avec le ciment à forte teneur en C ₃ A (série 1 et 2) et le superplastifiant PNS.....	91
5.43	Montée en température des pâtes confectionnées avec le ciment à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 2) et le superplastifiant PAE	92
5.44	Montée en température des pâtes confectionnées avec le ciment à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 1) et le réducteur d'eau ordinaire CG.....	93
5.45	Montée en température des pâtes confectionnées avec le ciment à faible et à forte teneur en C ₃ A (série 2) et le réducteur d'eau de portée moyenne LM.....	94
5.46	Résistance à la compression sur mortier avec le ciment à faible teneur en C ₃ A.....	95

5.47	Résistance à la compression sur mortier avec le ciment à forte teneur en C ₃ A.....	96
5.48	Courbes de distribution de la porosité avec le ciment à faible teneur en C ₃ A et les superplastifiants PNS et PAE	98
5.49	Courbes de distribution de la porosité avec le ciment à haute teneur en C ₃ A et les superplastifiants PNS et PAE	99
5.50	Volume poreux total en fonction du mode d'introduction des superplastifiants PNS et PAE avec le ciment à faible et à forte teneur en C ₃ A.....	99
5.51	Courbes de distribution de la porosité avec le ciment à faible teneur en C ₃ A et les réducteurs d'eau CG et LM	100
5.52	Courbes de distribution de la porosité avec le ciment à haute teneur en C ₃ A et les réducteurs d'eau CG et LM	101
5.53	Volume poreux total en fonction du mode d'introduction des réducteurs d'eau CG et LM avec le ciment à faible et à forte teneur en C ₃ A.....	102
6.1	Défloculation obtenue dans le cas du ciment à faible teneur en C ₃ A pour une concentration en PNS de 0,6 %	104
6.2	Défloculation obtenue dans le cas du ciment à faible teneur en C ₃ A pour une concentration en PNS de 1,0 %	105
6.3	Défloculation obtenue dans le cas du ciment à forte teneur en C ₃ A pour une concentration en PNS de 0,9 %	105
6.4	Défloculation obtenue dans le cas du ciment à forte teneur en C ₃ A pour une concentration en PNS de 1,5 %	106
6.5	Essai de défloculation des grains de ciment.....	107
6.6	DRX du gel formé avec le PNS en mode S1	108
6.7	Analyse par spectrographie IR du gel séché à 100°C	108
6.8	Défloculation obtenue dans le cas du ciment à faible teneur en C ₃ A pour une concentration en PAE de 0,3 %.....	109
6.9	Défloculation obtenue dans le cas du ciment à forte teneur en C ₃ A pour une concentration en PAE de 0,45 %.....	110
6.10	Pourcentage de PNS adsorbé sur le ciment à faible teneur en C ₃ A (E/C=0,30).....	112

6.11	Pourcentage de PNS adsorbé sur le ciment à forte teneur en C_3A ($E/C=0,30$).....	112
6.12	Quantité du superplastifiant PNS adsorbée selon la méthode COT ($E/C = 0,30$).....	113
6.13	Relation entre les méthodes UV et COT obtenue dans le cas du superplastifiant PNS ($E/C = 0,30$)	114
6.14	Quantité du superplastifiant PAE adsorbée selon la méthode COT ($E/C = 0,30$).....	115
6.15	Superplastifiants PNS et PAE restants dans la solution selon la méthode COT ($E/C = 0,30$)	116
6.16	Quantité du réducteur d'eau ordinaire CG adsorbée selon la méthode COT - $E/C = 0,42$	117
6.17	Quantité du réducteur d'eau de moyenne portée LM adsorbée selon la méthode COT - $E/C = 0,42$	118
6.18	Réducteurs d'eau restants dans la solution selon la méthode COT avec les deux ciments ($E/C = 0,42$ - RE = 180 ml/100 kg de ciment).....	118
6.19	Quantité de PNS et PAE adsorbée sur le C_3A en absence de sulfate de calcium selon la méthode COT ($E/S = 4$).....	119
6.20	Quantité de PNS et PAE adsorbée sur le C_3A en présence de sulfate de calcium selon la méthode COT ($E/S = 4$).....	121
6.21	Quantité de PNS et PAE adsorbée sur le sulfate de calcium selon la méthode COT ($E/S = 4$).....	121
6.22	Quantité de PNS et PAE adsorbée sur le C_3S en absence de sulfate de calcium selon la méthode COT ($E/S = 4$).....	122
6.23	Concentration en ions calcium à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A	123
6.24	Concentration en ions calcium à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C_3A	124
6.25	Concentration en ions aluminium à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A	124
6.26	Concentration en ions aluminium à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C_3A	125
6.27	Concentration en ions fer à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A	126

6.28	Concentration en ions fer à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C ₃ A	126
6.29	Concentration en ions soufre à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C ₃ A.....	127
6.30	Concentration en ions soufre à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C ₃ A.....	127
6.31	Concentration en ions sodium à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C ₃ A.....	128
6.32	Concentration en ions sodium à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C ₃ A.....	128
6.33	Concentration en ions potassium à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C ₃ A.....	129
6.34	Concentration en ions potassium à 10 et 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C ₃ A.....	129
6.35	Évolution de la conductivité électrique d'une suspension de ciment portland (E/S = 4)	131
6.36	Courbes de conductivité électrique pendant la première heure avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C ₃ A.....	133
6.37	Courbes de conductivité électrique des 24 premières heures avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment faible teneur en C ₃ A.....	133
6.38	Courbes de conductivité électrique pendant la première heure avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C ₃ A.....	134
6.39	Courbes de conductivité électrique des 24 premières heures avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C ₃ A.....	135
6.40	Courbes de conductivité électrique pendant la première heure avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à faible teneur en C ₃ A.....	136
6.41	Courbes de conductivité électrique des 24 premières heures avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à faible teneur en C ₃ A.....	137
6.42	Courbes de conductivité électrique pendant la première heure avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à forte teneur en C ₃ A.....	138
6.43	Courbes de conductivité électrique des 24 premières heures avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à forte teneur en C ₃ A.....	138

6.44	Spectres de diffraction aux rayons X à 10 minutes et à 60 minutes avec les ciments à faible et à forte teneur en C ₃ A et le superplastifiant PNS en mode d'addition S1 et S2.....	141
6.45	Spectres de diffraction aux rayons X à 10 minutes et à 60 minutes avec les ciments à faible et à forte teneur en C ₃ A et le superplastifiant PAE en mode d'addition S1 et S2.....	142
6.46	Micrographie après 1 heure des pâtes fabriquées avec le ciment à haute teneur en C ₃ A et le superplastifiant PNS en mode S1 et S2	144
6.47	Micrographie après 1 heure des pâtes fabriquées avec le ciment à haute teneur en C ₃ A et le superplastifiant PAE en mode S1 et S2.....	145
6.48	Interactions ciment/sulfate de calcium/superplastifiant PNS - Introduction du superplastifiant en mode direct.....	149
6.49	Interactions ciment/sulfate de calcium/superplastifiant PNS - Introduction du superplastifiant en mode différé.....	150

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Il est de l'avis de tous les spécialistes du domaine du béton que les adjuvants dispersants jouent un rôle majeur dans la fabrication des bétons durables. On peut même dire que, à l'heure actuelle, les plus récents développements en technologie du béton sont plus attribuables à l'efficacité des adjuvants qu'à celui des autres composants du béton. On utilise principalement les adjuvants dispersants pour réduire la quantité d'eau de gâchage des bétons, tout en assurant une maniabilité suffisante qui facilitera la mise en place dans les coffrages. Parmi ces adjuvants, on compte les réducteurs d'eau et les superplastifiants. Du point de vue fonctionnel, les superplastifiants possèdent un grand pouvoir dispersant sur les grains de ciment. De plus, on peut les utiliser à des dosages élevés sans voir apparaître des phénomènes secondaires non désirés, comme la stabilisation d'une grande quantité de grosses bulles d'air ou un retard de prise indu.

Toutefois, il est bien connu que l'hydratation, la prise ou le durcissement des bétons peuvent être affectés par l'ajout d'adjuvants dispersants qui peut se traduire parfois par des phénomènes indésirables tels que la perte de maniabilité, un retard de prise élevé ou un raidissement prématuré de la pâte. Lorsqu'une telle situation se produit dans la pratique, on se limite souvent à dire qu'il s'agit d'un problème d'incompatibilité ciment/adjuvant sans pour autant connaître la cause réelle qui a conduit à cette situation.

L'utilisation de plus en plus fréquente des adjuvants dispersants jumelée à la diminution des rapports eau/ciment (E/C) des bétons pour atteindre des résistances plus élevées, et une bonne durabilité, ne feront qu'augmenter, dans l'avenir, les cas d'incompatibilité ciment/adjuvant. Il est donc nécessaire d'apporter des explications à ces effets secondaires indésirables dans le béton en essayant d'approfondir les connaissances fondamentales de ces mécanismes.

Des progrès substantiels ont déjà été réalisés dans la compréhension du mode d'action des réducteurs d'eau ordinaires comme par exemple dans le cas des

lignosulfonates et des acides hydroxycarboxyliques et des superplastifiants à base de polynaphtalène et de polyméline et de leurs interactions avec le ciment. Récemment, une nouvelle génération de superplastifiant à base de polyacrylate est apparue sur le marché; ceci suscite beaucoup d'intérêt de la part des spécialistes du domaine du béton du fait que ces superplastifiants peuvent être utilisés à de très faibles dosages et qu'ils permettent de réduire à zéro la perte d'affaissement dans le temps [71, 72]. Par ailleurs, une nouvelle famille de réducteurs d'eau appelée "de portée moyenne" ou (*mid-range*) à base de lignosulfonate modifié est apparue sur le marché. Ces réducteurs d'eau de portée moyenne peuvent être utilisés à des dosages jusqu'à deux fois plus élevés que ceux des réducteurs d'eau ordinaires sans que n'apparaissent des effets secondaires. Cependant, il existe très peu d'information sur l'influence de ces nouveaux adjuvants dispersants sur le comportement rhéologique et mécanique des pâtes et des bétons.

Lorsque l'on comprend bien le rôle joué par les adjuvants dispersants sur les propriétés du béton, on apprécie beaucoup mieux leur contribution au développement des bétons modernes. Évidemment, les interactions entre le système minéral fort complexe qu'est le ciment Portland et les molécules organiques des adjuvants dispersants peuvent être mieux maîtrisées si le mode d'action des adjuvants est bien compris.

Compte tenu de l'étendue du sujet traitant des interactions ciment/adjuvant, le présent travail de recherche est centré sur l'influence du mode d'introduction des adjuvants dispersants sur les propriétés du béton frais et durci. En effet, la plupart du temps, l'adjuvant dispersant est introduit en même temps que l'eau de gâchage et, de ce fait, il peut être consommé au tout début de l'hydratation entraînant une perte d'affaissement rapide. Pour éviter une telle situation, certains utilisent un retardateur de prise en combinaison avec l'adjuvant dispersant, mais il faut s'assurer, d'une part, de la compatibilité entre les deux adjuvants avec le ciment et, d'autre part, de bien optimiser le dosage en retardateur pour ne pas trop abaisser les résistances initiales. D'autres utilisateurs fractionnent l'adjuvant dispersant en deux parties : la première est ajoutée avec l'eau de gâchage au début du malaxage et la deuxième est introduite au chantier pour augmenter l'affaissement du béton. Cette technique exige toutefois la présence d'un technicien qualifié en chantier qui devra utiliser la bonne dose de superplastifiant pour un béton donné. Il faut rappeler que, dans les bétons à air entraîné, il est fortement souhaitable d'ajuster l'affaissement du béton à l'usine pour ne

pas être obligé, une fois en chantier, de refluidifier le béton sachant que le réseau de bulles d'air peut en être affecté. Dans ces situations, tout dépend de la nature chimique de l'agent entraîneur d'air [73].

Généralement, lorsqu'un problème de compatibilité ciment/adjuvant se pose sur chantier, il se règle en remplaçant l'adjuvant ou le ciment, ou même parfois les deux, sans connaître vraiment les causes de cette incompatibilité. Cependant, on rapporte dans la documentation que, dans le cas des superplastifiants à base de polynaphtalène et de polyméline de même que dans le cas des réducteurs d'eau à base de lignosulfonate, l'introduction en mode différé de l'adjuvant, c'est-à-dire au tout début de la période dormante, est très bénéfique pour le maintien de l'affaissement dans le temps. L'adjuvant n'est alors pas adsorbé à la surface des grains de ciment et reste disponible en grande partie dans la solution interstitielle le rendant plus efficace pour fluidifier le béton. Dans le cadre de ce travail, on se propose donc d'apporter des éclaircissements sur les mécanismes d'action des adjuvants dispersants ajoutés en mode direct ou en mode différé et voir si on peut généraliser ces résultats aux adjuvants dispersants qui viennent d'arriver tout juste sur le marché.

CHAPITRE 2

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre se divise en trois parties. La première porte sur les constituants du ciment Portland, leurs caractéristiques chimiques ainsi que leur évolution au cours de l'hydratation: on présente ensuite les adjuvants modifiant la rhéologie des bétons ou adjuvants dispersants et leurs mécanismes d'action: Finalement, ce chapitre traite des interactions ciment/adjuvants dispersants.

2.1 LE CIMENT PORTLAND

Grâce à la simplicité de sa technologie, le ciment Portland est, de nos jours, le matériau le plus utilisé dans le domaine de la construction [1]. On peut théoriquement fabriquer du ciment Portland à partir de matériaux renfermant de la chaux, de la silice, de l'alumine et du fer. Quel que soit son lieu de fabrication, le ciment Portland possède toujours, à quelques exceptions près, la même composition.

Cependant, cette simplicité apparente cache une série de réactions chimiques très complexes que l'on ne sait pas toujours expliquer de façon précise. On peut donc dire que les produits à base de ciment Portland sont le fruit d'une technologie simple et d'une science complexe.

2.1.1 Les constituants du ciment Portland

Le ciment Portland est un mélange de **clinker** et de **sulfate de calcium** [2, 3]. Le clinker est obtenu à la suite de réactions chimiques qui se produisent à haute température (environ 1450°C) et qui transforment la matière première constituée essentiellement de calcaire, d'argile et de fer en silicates et en aluminates de calcium. Les silicates et les aluminates de calcium proviennent de la combinaison de la chaux (CaO) avec la silice (SiO₂), l'alumine (Al₂O₃) et l'oxyde de fer (Fe₂O₃). Le calcaire (CaCO₃) apporte essentiellement le CaO et l'argile comble le manque en oxydes SiO₂, Al₂O₃ tandis que le Fe₂O₃ manquant est apporté par le fer. Les différentes phases de

la réaction de transformation de la matière première en clinker sont présentées à la figure 2.1 [4]

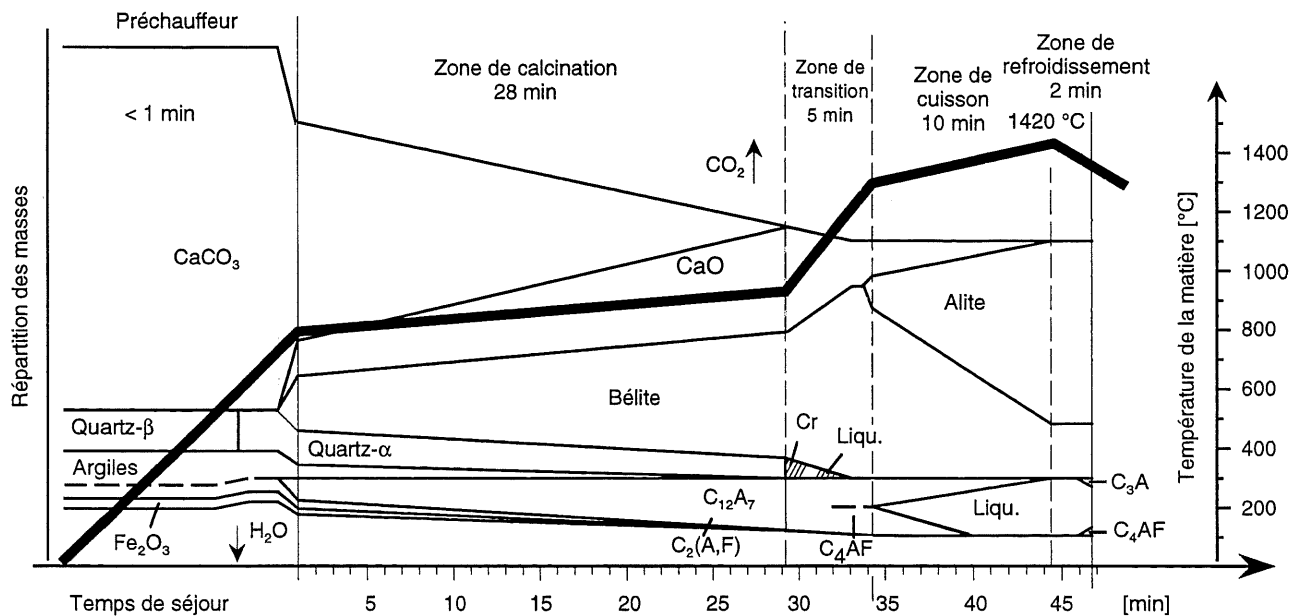


Figure 2.1 - Principe de fabrication du ciment Portland [4]

Puisque les matières premières utilisées pour fabriquer le clinker ne sont généralement pas pures et ne subissent aucun traitement visant à améliorer leur qualité, elles contiennent invariablement des impuretés (autres que les quatre oxydes de base) telles que du périclase, des alcalis, des sulfates, des chlorures alcalins et de la chaux vive dont l'influence se manifeste sur le fonctionnement de l'usine ou sur la qualité du ciment et du béton que l'on produit avec ce ciment.

On peut dire que le clinker est un produit minéral constitué de quatre phases principales (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) et de quelques composés mineurs. Les caractéristiques des principaux composants du ciment Portland sont présentées dans le tableau 2.1 [5].

Lors du broyage du clinker, une petite quantité de sulfate de calcium est ajoutée sous forme de gypse, d'hémihydrate ou d'anhydrite afin de contrôler la prise du ciment.

TABLEAU 2.1 - Principaux minéraux du ciment Portland et leurs caractéristiques [5]

Composition approximative	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$\beta\text{-}2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_4.\text{Fe}_2\text{O}_3$
Formule abrégée	C_3S	$\beta\text{C}_2\text{S}$	C_3A	C_4AF
Nom	Alite	Bélite	—	Phase ferrite
Principales impuretés	MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ...	MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ...	SiO_2 , MgO , Alcalis...	SiO_2 , MgO ...
Forme cristalline commune	Monoclinique	Monoclinique	Cubique Orthorhombique	Orthorhombique
Proportion des composés présents (%)	35-65	10-40	0-15	5-15
Moyenne dans le ciment normal	50	25	8	8
Réactivité avec l'eau	Rapide	Lente	Rapide	Moyenne
Contribution à la résistance : • Bas âge • Long terme	Bonne Bonne	Faible Excellente	Bonne Moyenne	Bonne Moyenne
Chaleur d'hydratation typique (kJ/kg)	Moyenne 120	Basse 60	Élevée 320	Moyenne 100

2.1.1.1 Silicate tricalcique (C_3S)

Cette phase constitue le composé principal du ciment (50 à 70%). Les cimentiers la désignent par le mot alite qui est une forme impure de C_3S . En effet, le C_3S contient soit en substitution des ions Ca ou Si, soit en insertion dans le réseau cristallin des traces de Mg, Al et Fe. Ces impuretés améliorent généralement la réactivité du ciment. La teneur en impureté du C_3S dépend, entre autres, de la nature des matières premières, de la température de cuisson et du mode de refroidissement du clinker.

D'après Regourd [6], entre la température ambiante et 1100°C , le C_3S se cristallise sous sept formes allotropiques (3 tricliniques, 3 monocliniques et 1

rhomboédrique). Du point de vue réactivité hydraulique, les variétés polymorphiques de l'alite ne présentent pas de grande différence. Il est bon de souligner que l'alite confère essentiellement sa résistance au ciment, en particulier à court terme.

2.1.1.2 Silicate bicalcique (C_2S)

Le C_2S constitue entre 15 et 30% du ciment Portland. Les cimentiers le désignent par bélite qui est une forme impure de C_2S . Dans le C_2S , on retrouve, en plus du potassium, les mêmes ions étrangers que dans le C_3S , mais ils y sont en plus grande quantité. La bélite fournit au ciment sa résistance à long terme.

Il existe au moins quatre variétés polymorphiques de C_2S ($\alpha, \alpha', \beta, \gamma$) et leur domaine de stabilité est différent selon le chauffage et le refroidissement. La forme β est celle que l'on rencontre le plus souvent dans les clinkers industriels. Lors d'un refroidissement lent, la forme β peut se transformer en γ qui n'a aucune propriété hydraulique. Contrairement au C_3S , les propriétés hydrauliques du C_2S varient considérablement selon la variété polymorphique.

2.1.1.3 Aluminate tricalcique (C_3A)

Le C_3A , qui représente de 5 à 10% de la composition du ciment Portland, est la phase du clinker dont la vitesse de réaction initiale est la plus importante. Dans les clinkers, la présence d'alcalis (surtout le sodium) modifie la symétrie cristalline du C_3A . Ainsi, selon la quantité totale d'alcalis dissous dans le réseau cristallin, le C_3A peut être cubique, orthorhombique ou monoclinique. Généralement dans le ciment, le C_3A est toutefois un mélange des formes cubique et orthorhombique, mais rarement monoclinique. Le C_3A orthorhombique stabilisé par la présence de sodium est moins réactif que le C_3A cubique.

2.1.1.4 Aluminoferrite tétracalcique (C_4AF)

Le C_4AF représente entre 5 et 10% de la composition du ciment Portland. L'aluminoferrite tétracalcique est une solution solide de $C_2(A_{1-x}F_x)$ où généralement (x) est voisin de 0,5 [7]. Les formes C_6A_2F et C_4AF sont les plus couramment rencontrées dans le ciment. La réactivité de l'aluminoferrite tétracalcique dans l'eau est modérée et elle augmente avec la teneur en alumine.

Les phases C_3A et C_4AF sont liquides à la température de formation du clinker, et elles constituent au cours du refroidissement, une phase interstitielle qui cristallise entre les cristaux de C_3S et C_2S .

2.1.1.5 Les composés mineurs

Comme il a été dit précédemment, aucune des phases principales du clinker ne se trouve à l'état pur. La présence d'impuretés dans le clinker (MgO , sulfates alcalins, CaO_2) joue un rôle important sur les propriétés hydrauliques du ciment. Ces composés mineurs proviennent généralement des matières premières, du combustible et parfois des réfractaires ou des équipements.

2.1.2 **Hydratation du ciment Portland**

Lorsque l'on ajoute de l'eau à du ciment, on obtient une pâte fluide qui se transforme assez rapidement en une masse durcie. Cette transformation est obtenue grâce à l'hydratation du ciment. Ainsi, l'hydratation est un ensemble de réactions chimiques qui interviennent dès le début du gâchage et qui se poursuivent dans le temps, pendant plusieurs mois.

Les deux premières théories de l'hydratation du ciment datent de la fin du siècle dernier [6]. Elles ont été proposées par Le Chatelier (1887) et Michaelis (1893). À partir de là, plusieurs autres théories ont été proposées et ont fait l'objet d'un grand nombre de discussions que l'on ne détaillera pas ici [8, 9].

D'après la théorie cristalloïdale de Le Chatelier ou théorie de la dissolution-cristallisation, le ciment mis en présence d'eau donne naissance à une solution sursaturée. Les composés anhydres se dissolvent puis les hydrates formés, peu solubles, précipitent sous forme de microcristaux, ce qui permet une nouvelle dissolution d'éléments anhydres. Les réactions se poursuivent jusqu'à la mise en solution de la totalité du liant. Le durcissement est alors dû à la multiplication et à l'adhérence des cristaux formés.

Michaelis, quant à lui, suggère une théorie dite topochemique. Selon lui, il se produit d'abord un phénomène de dissolution provoquant un gonflement des grains et l'apparition d'une solution très concentrée en chaux. Cette solution agit sur les

silicates pour donner un gel de silice et de chaux qui augmente peu à peu de volume en absorbant continuellement l'eau et la chaux. Le gel durcit, devient imperméable et l'hydratation se poursuit à l'intérieur des grains de ciment protégés par cette enveloppe.

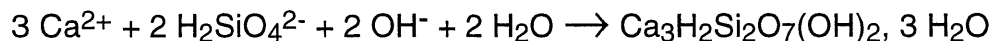
On voit que les deux théories s'accordent sur la dissolution des aluminates et sur le rôle prépondérant du silicate tricalcique. Elles diffèrent essentiellement sur l'appréciation du rôle joué par la silice.

Comme le clinker est un mélange de différents constituants anhydres, il est nécessaire, dans un premier temps, de considérer séparément les processus d'hydratation de chacun des composants du clinker. L'accent sera mis sur les processus d'hydratation du C_3S et du C_3A qui sont les phases les plus réactives, donc les plus susceptibles d'influencer la rhéologie des pâtes de ciment et du béton. La figure 2.2 présente schématiquement les constituants anhydres du clinker du ciment Portland et leurs produits d'hydratation, l'aire des cases donne le volume approximatif des phases [10].

2.1.2.1 Hydratation du silicate tricalcique

Au contact de l'eau, le silicate tricalcique se dissout superficiellement en libérant des ions silicates $H_2SiO_4^{2-}$, des ions hydroxydes OH^- et des ions calcium Ca^{2+} dans la solution [11]. Selon Regourd [12], l'hydratation du C_3S conduit à la formation de trois produits distincts :

- le silicate de calcium hydraté (C-S-H) suivant la réaction:



C'est la phase principale de la pâte de ciment hydraté. Elle forme avec l'eau un gel peu ou pas cristallin. Sa composition chimique est variable et le rapport CaO/SiO_2 peut s'écarter de la composition stoechiométrique en fonction de la composition de la solution mère qui baigne l'hydrate [13].

- l'hydrate de chaux: la portlandite $Ca(OH)_2$
- un silicate calcaire hydraté: la tobermorite

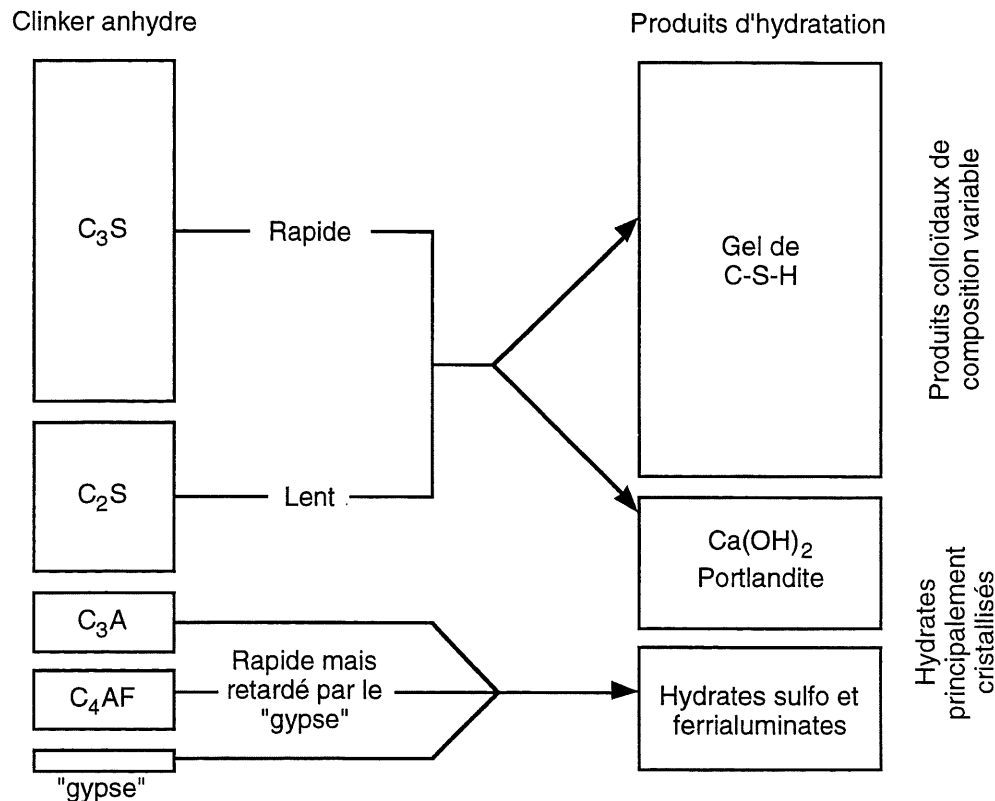


Figure 2.2 - Représentation schématique des constituants anhydres du clinker et des produits d'hydratation. L'aire des «cases» donne le volume approximatif des phases [10]

Le processus d'hydratation du C_3S passe par quatre phases successives qui sont illustrées à la figure 2.3 [11]:

I- **période pré-dormante**: réaction instantanée et exothermique du C_3S avec l'eau. En quelques secondes, la solution est sursaturée par rapport aux C-S-H et la teneur en ions silicate atteint son maximum. On assiste à une compétition entre les germinations des C-S-H et du $Ca(OH)_2$. Tant que la teneur en ions silicate de la solution dépasse une certaine valeur limite, la germination des C-S-H l'emporte.

II- **période dormante**: les réactions précédentes se poursuivent pendant quelques heures à vitesse décroissante par suite du pH élevé et de la forte concentration en calcium. La quantité des C-S-H formés est très faible de même que la consommation en eau. Lorsque la solution est saturée en portlandite, celle-ci précipite et il se produit alors un effet de «pompe à calcium» à la surface des grains qui accélère leur dissolution. La «gâchette chimique» selon les termes de Christian

Vernet, que constitue le début de la précipitation de la portlandite déclenche une nouvelle formation rapide des C-S-H, caractérisée par une diminution des ions Ca^{2+} et OH^- ainsi que par l'augmentation du flux thermique. Ces phénomènes marquent la fin de la période dormante.

III- **période de prise:** pendant cette période, l'essentiel des propriétés du ciment durci (stabilité de volume, durabilité) se forme. L'atteinte de ces propriétés est due à la formation d'une grande quantité de C-S-H en un réseau rigide. Les fibres de C-S-H et les cristaux de portlandite s'enchevêtrent et remplissent les pores. Le matériau se densifie et devient solide.

IV- **période de durcissement:** la réaction d'hydratation du C_3S se poursuit lentement tant qu'il subsiste de l'eau dans les pores capillaires de la pâte durcie. La couche d'hydrates qui enrobe les grains de silicate anhydre atteint une épaisseur suffisante pour ralentir la diffusion des ions et de l'eau. L'hydratation totale du C_3S peut prendre entre plusieurs mois et plusieurs années.

Il faut souligner que la réactivité du C_3S est grandement influencée par son histoire thermique, la taille des cristaux et leur distribution, le polymorphisme et les défauts de réseaux.

2.1.2.2 Hydratation du silicate bicalcique ($\beta\text{C}_2\text{S}$)

Le silicate bicalcique se comporte comme le silicate tricalcique en donnant des C-S-H semblables avec une certaine différence dans la microstructure. Cependant, les principales différences résident dans l'absence d'une sursaturation marquée en portlandite et dans un flux de libération de chaleur plus faible. Si le degré de sursaturation est en relation avec la germination de la portlandite, la faible sursaturation autour des grains de $\beta\text{C}_2\text{S}$ peut expliquer sa réactivité moins importante par rapport à celle du C_3S au jeune âge.

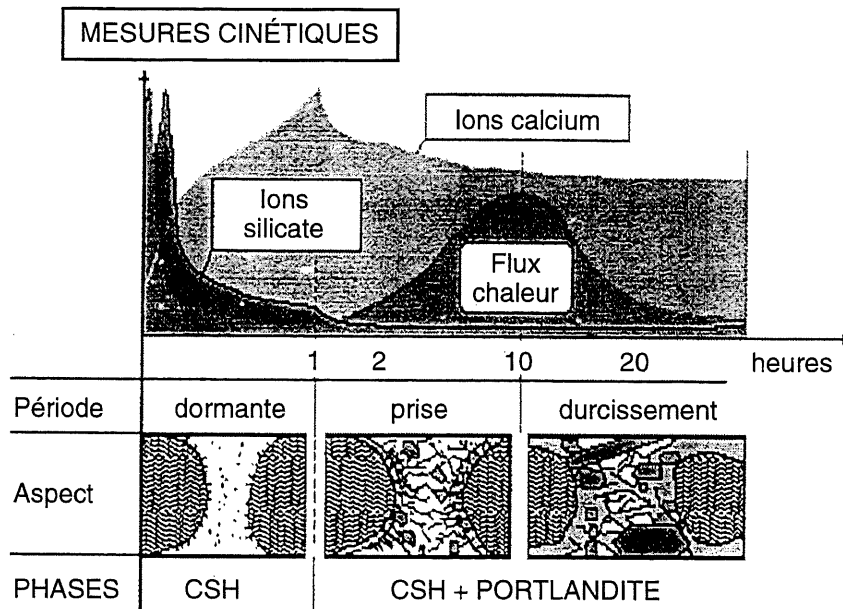
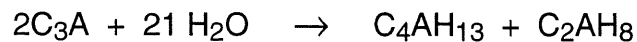


Figure 2.3 - Cinétique d'hydratation du C_3S [11]

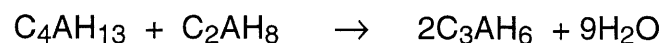
2.1.2.3 Hydratation de l'aluminate tricalcique (C_3A)

Les études portant sur l'hydratation du C_3A montrent clairement l'influence de cette réaction sur le comportement rhéologique initial du ciment. Contrairement aux phases silicatées, le sulfate de calcium joue un rôle crucial sur l'hydratation du C_3A et les hydrates formés sont différents (morphologie, structure, composition) selon que le processus d'hydratation a lieu en absence ou en présence de «gypse». Les interactions C_3A /sulfate de calcium avec ou sans adjuvant dispersant seront soulignées dans le cadre de cette étude.

En absence de «gypse», une réaction accélérée se produit et conduit à la formation d'aluminates hydratés hexagonaux suivant la réaction:



Ces hydrates hexagonaux ne sont pas stables et se transforment au cours du temps sous l'action de la chaleur d'hydratation du C_3A en hydrate cubique C_3AH_6 , plus stable, suivant la réaction:



Ces réactions sont la cause principale de la prise rapide des ciments Portland lorsque la quantité de «gypse» présente dans le ciment est insuffisante. Pour prévenir ce phénomène et contrôler la prise, le «gypse» est broyé avec le clinker pour donner le ciment Portland. Au lieu d'une réaction accélérée, il se produit une réaction lente à cinétique variable, similaire à celle du C_3S , mais avec une durée plus longue. Pliskin [11] distingue les phases suivantes durant le déroulement de l'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de sulfate de calcium (Fig. 2.4):

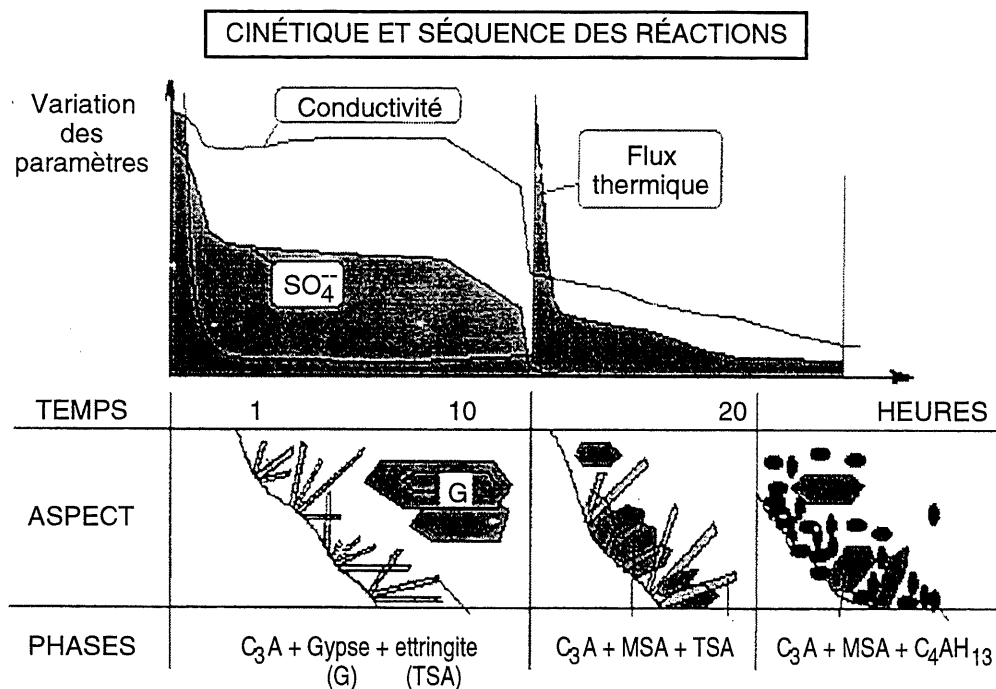
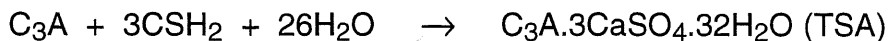


Figure 2.4 - Cinétique d'hydratation du C_3A [11]

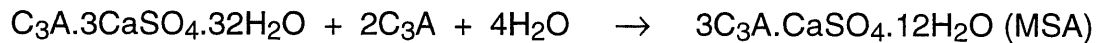
I- **phase initiale:** le C_3A et le gypse se dissolvent rapidement et cette réaction fortement exothermique rend la solution sursaturée en ions (Ca^{2+} , AlO_2^- , SO_4^{2-} , OH^-) qui se combinent quasi instantanément en formant des cristaux d'ettringite (TSA) suivant la réaction:



L'ettringite forme une barrière efficace contre toute hydratation rapide. Ce composé apparaît généralement sous la forme de longues aiguilles hexagonales enchevêtrées disposées en «oursins» dont la morphologie aciculaire ou fibreuse permet aisément son identification.

II- **phase dormante:** comme le C_3S , le C_3A présente une phase dormante au cours de laquelle l'ettringite continue à se former à faible vitesse. Dans les ciments riches en C_3A , l'enchevêtrement des aiguilles d'ettringite amène un raidissement de la pâte qui ne doit pas être confondu avec le phénomène de prise constaté avec le C_3S .

III- **épuisement du gypse:** lorsque le «gypse» est totalement consommé, généralement 10 à 24 heures après le gâchage, l'ettringite se dissout et devient une nouvelle source d'ions sulfate pour former avec les aluminates excédentaires du monosulfoaluminate de calcium hydraté (MSA):

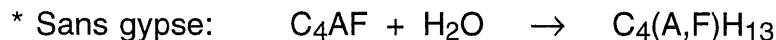


Ce dernier cristallise sous forme de cristaux en tablettes hexagonales, comme les hydrates hexagonaux C_4AH_{13} et C_2AH_8 .

IV- **phase finale:** cette phase dépend des proportions initiales d'aluminate et de «gypse». Après quelques semaines, l'ettringite est totalement transformée en monosulfoaluminate et le produit final de l'hydratation du C_3A est une solution solide de MSA- C_4AH_{13} .

2.1.2.4 Hydratation de l'aluminoferrite de calcium (C_4AF)

L'hydratation du C_4AF est similaire à celle du C_3A . Cependant, le C_4AF réagit moins vite que le C_3A . Son hydratation n'est toujours pas totalement élucidée et est souvent ignorée dans les publications portant sur l'hydratation des ciments. Les réactions mises en jeu lors de l'hydratation sont les suivantes:



Après l'épuisement du «gypse», un composé dérivé du MSA se forme dans lequel un atome de fer s'est substitué à un atome d'aluminium.

2.1.2.5 Le rôle crucial du sulfate de calcium

Comme on l'a déjà mentionné, le sulfate de calcium permet de contrôler la prise du clinker broyé. En effet, en présence d'eau et de sulfate de calcium, le C_3A se recouvre d'une fine couche plus ou moins perméable d'ettringite empêchant ainsi la poursuite de l'hydratation du C_3A qui, autrement, conduirait à la prise éclair en formant des hydrates hexagonaux. D'un point de vue pratique, cette réaction permet de bénéficier d'une pause, la période dormante, pour transporter et mettre en place le béton.

Cependant, le calcul de la quantité d'ions SO_4^{2-} nécessaire pour former l'ettringite n'est pas aussi facile que l'on pourrait le croire. Une partie des sulfates nécessaires aux réactions initiales est souvent dans le clinker sous forme de sulfates alcalins (l'arcanite: K_2SO_4 , l'aphtitalite: $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$, et la langbeinite de calcium: $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$) [14]. L'autre partie est apportée par le sulfate de calcium qui peut provenir des origines suivantes [15]:

- du gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- de l'hémihydrate	$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$
- de l'anhydrite soluble	$CaSO_4$
- de l'anhydrite naturelle (ou insoluble)	$CaSO_4$

La solubilité de tous les sulfates présents dans le clinker ou dans le ciment varie beaucoup. On peut cependant dire qu'en règle générale les sulfates alcalins se solubilisent plus rapidement que certaines formes de sulfate de calcium. Parmi les sulfates de calcium, l'hémihydrate est celui qui se solubilise le plus rapidement, alors que l'anhydrite naturelle se solubilise le moins rapidement. La figure 2.5 montre la solubilité à 20°C dans le temps de différentes formes de sulfate de calcium [16].

Les travaux de Locher et coll. [17] expliquent les différentes possibilités de réaction du système C_3A /sulfate et leurs conséquences sur le comportement rhéologique du béton en tenant compte de la réactivité du C_3A et de la disponibilité des ions sulfate (Fig. 2.6). Ces travaux montrent aussi que la quantité de C_3A qui réagit dès les premiers instants, en absence ou en présence d'ions sulfate, reste constante pendant la période dormante. Odler et Wonneman. [18] confirment ces résultats et précisent que seul le temps de prise change. D'ailleurs, Regourd [12] constate que le taux d'hydratation mesuré par diffraction des rayons X du C_3A qui

réagit avant la prise est faible. Ainsi, le sulfate n'agit donc pas seulement comme retardateur de l'hydratation du C_3A , comme on peut le penser, mais aussi comme modificateur du type d'hydrate formé. Cette constatation prend une dimension importante dans le cadre de cette étude, car la présence d'un adjuvant dispersant peut changer à la fois la cinétique d'hydratation du système C_3A /sulfate et le type des produits hydratés, ce qui pourra entraîner une conséquence pratique importante sur le comportement du béton frais.

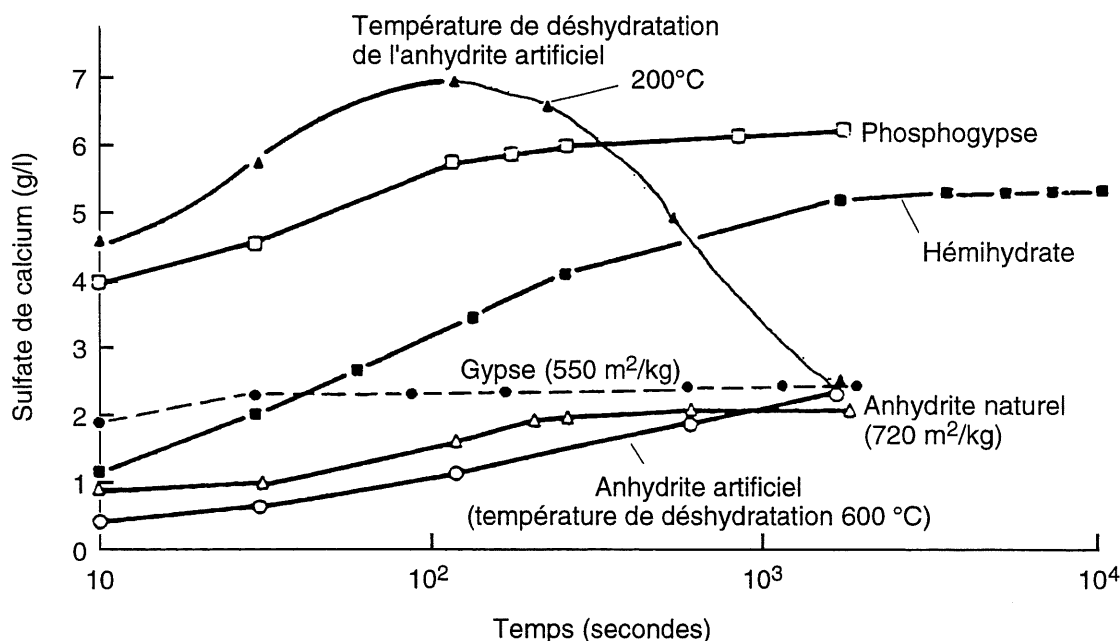


Figure 2.5 - Solubilité de différentes formes de sulfate de calcium dans l'eau distillée à 20 °C [16]

2.2 LES ADJUVANTS MODIFIANT LA RHÉOLOGIE DES BÉTONS

Depuis longtemps, on connaît l'effet bénéfique de certaines substances organiques ou inorganiques sur les propriétés des bétons frais et durcis. Depuis plusieurs dizaines d'années, leur usage s'est généralisé et on peut admettre aujourd'hui que la grande majorité des bétons prêts à l'emploi contiennent des adjuvants. Au fur et à mesure du développement de leur emploi, la formulation des adjuvants est devenue de plus en plus élaborée et fait appel, depuis ces dernières années, à des produits de synthèse.



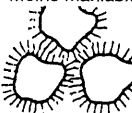


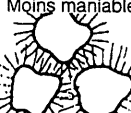

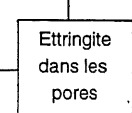
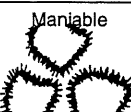
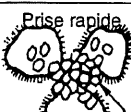
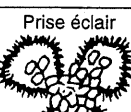
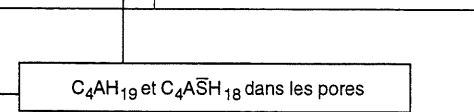

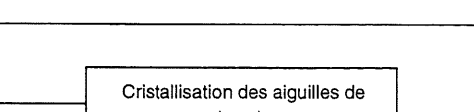
Réactivité du C_3A dans le clinker	Disponibilité des sulfates dans la solution	Durée d'hydratation					
		< 10 min	10 - 45 min	1 - 2 heures	2 - 4 heures		
<u>CAS I</u> Basse	Basse	Maniable 	Maniable 	Moins maniable 	Prise normale 		
<u>CAS II</u> Haute	Haute	Maniable 	Moins maniable 	Prise normale 	<div>Ettringite dans les pores</div> 		
<u>CAS III</u> Haute	Basse	Maniable 	Prise rapide 				
<u>CAS IV</u> Haute	Aucune ou très basse	Prise éclair 	<div>C_4AH_{19} et $C_4A\bar{S}H_{18}$ dans les pores</div> 				
<u>CAS V</u> Basse	Haute	Fausse prise 	<div>Cristallisation des aiguilles de gypse dans les pores</div> 				

Figure 2.6 - Influence du rapport aluminat/sulfate dans la solution interstitielle sur la prise des pâtes de ciment Portland [17]

Dans le cadre de cette étude, on s'intéressera seulement aux adjuvants modifiant la rhéologie des bétons puisque cette catégorie d'adjuvants a servi de base aux présents travaux de recherche. Dans cette catégorie d'adjuvants, il existe deux familles bien distinctes: la première est celle des réducteurs d'eau ordinaires et la seconde celle des superplastifiants. On les différencie, d'une part, par la nature chimique des molécules qui les composent, et d'autre part, par leur pouvoir réducteur d'eau.

2.2.1 Les réducteurs d'eau ordinaires

Lorsqu'ils sont en contact avec un milieu aussi polaire que l'eau, les grains de ciment, qui présentent un grand nombre de charges positives et négatives sur leur surface, tendent à s'agglomérer sous forme d'amas. Cette agglomération piège un

certain volume d'eau entre les grains de ciment (l'eau piégée) et cette eau n'est plus disponible pour assurer une bonne maniabilité au béton. Selon Dodson [19], entre 10 et 20% de la surface des particules de ciment n'est plus disponible pour s'hydrater (Fig. 2.7).

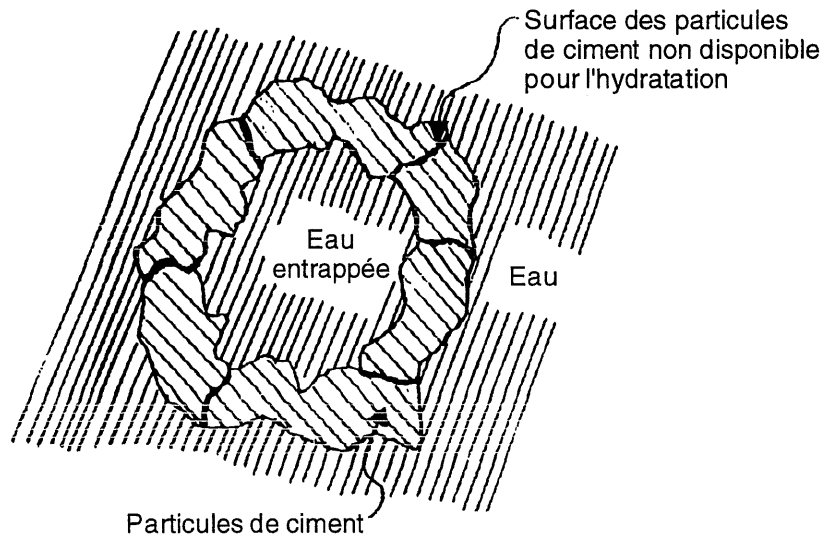


Figure 2.7 - Particules de ciment en l'absence d'un agent dispersant [19]

Les réducteurs d'eau ordinaires en s'adsorbant à la surface des grains de ciment empêchent ces derniers de flocculer (Fig. 2.8). Cette action se traduit par une diminution de la quantité d'eau de gâchage nécessaire pour obtenir un béton d'affaissement donné. Dreux et Festa [55] ont établi un diagramme résumant les trois utilisations possibles des réducteurs d'eau (Fig. 2.9). Le chemin 1 permet d'améliorer l'affaissement sans augmenter le dosage en eau; le chemin 2 permet de diminuer la teneur en eau et d'augmenter l'affaissement; le chemin 3 permet de réduire le rapport eau/ciment (E/C), donc d'augmenter les résistances mécaniques, sans modifier l'affaissement.

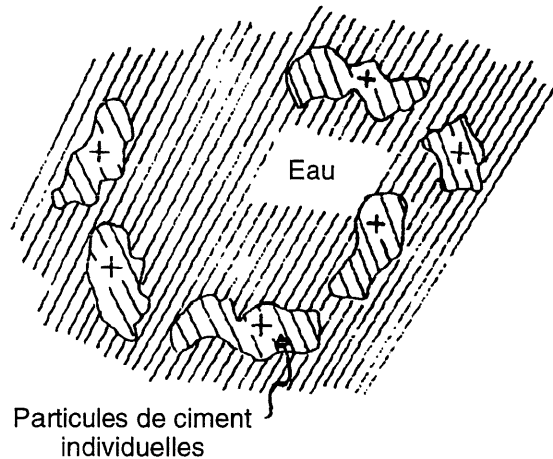


Figure 2.8 - Effet d'un dispersant sur le mélange ciment-eau [19]

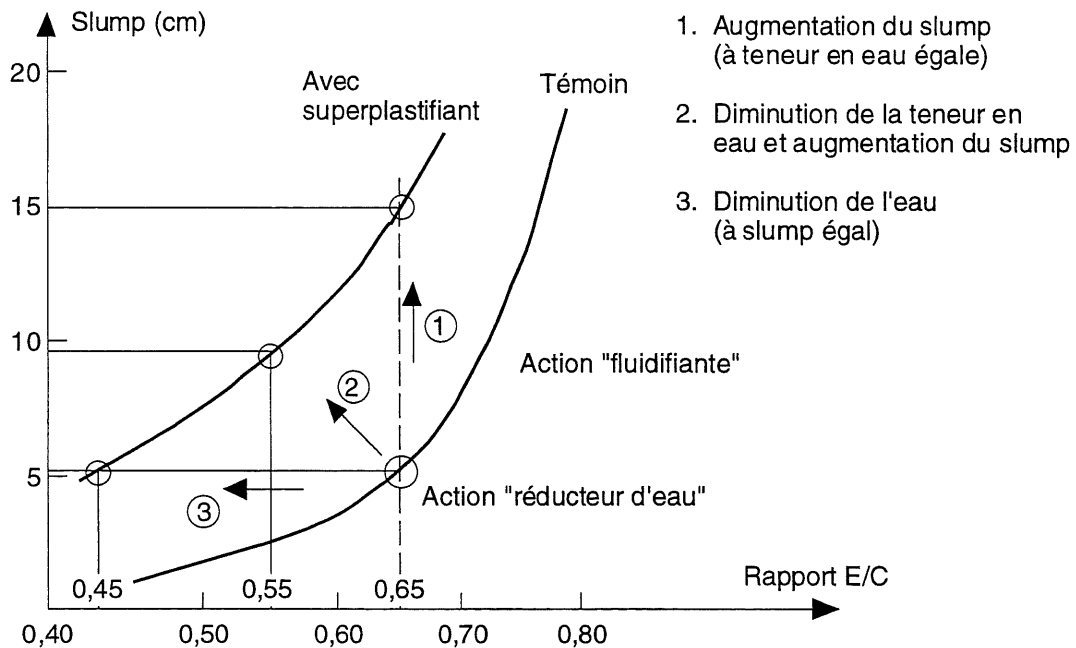


Figure 2.9 - Les utilisations des adjuvants dispersants [55]

2.2.1.1 Mode d'action

Bien que le mode d'action des réducteurs d'eau soit extrêmement complexe, on sait que les molécules organiques, en s'adsorbant à la surface des grains de ciment, agissent, d'une part, sur les forces interparticulaires de surface telles que les forces de van der Waals et les forces d'interaction de double couche et, d'autre part, interagissent avec le processus de dissolution de certains constituants du ciment au

tout début de l'hydratation. Ce qui précède montre bien la prépondérance de l'effet de surface dans le mode d'action des réducteurs d'eau.

Généralement, on classe les réducteurs d'eau ordinaires d'après leur composition chimique (lignosulfonate, sels d'acides carboxyliques ou carbohydrates). La figure 2.10 présente la formule chimique développée pour quelques molécules que l'on retrouve dans la plupart des réducteurs d'eau commerciaux. Les terminaisons fonctionnelles que l'on retrouve greffées aux extrémités de ces chaînes moléculaires sont importantes. En effet, les modes d'action sont différents selon la nature ionique de la molécule, comme illustré à la figure 2.11 [20, 21].

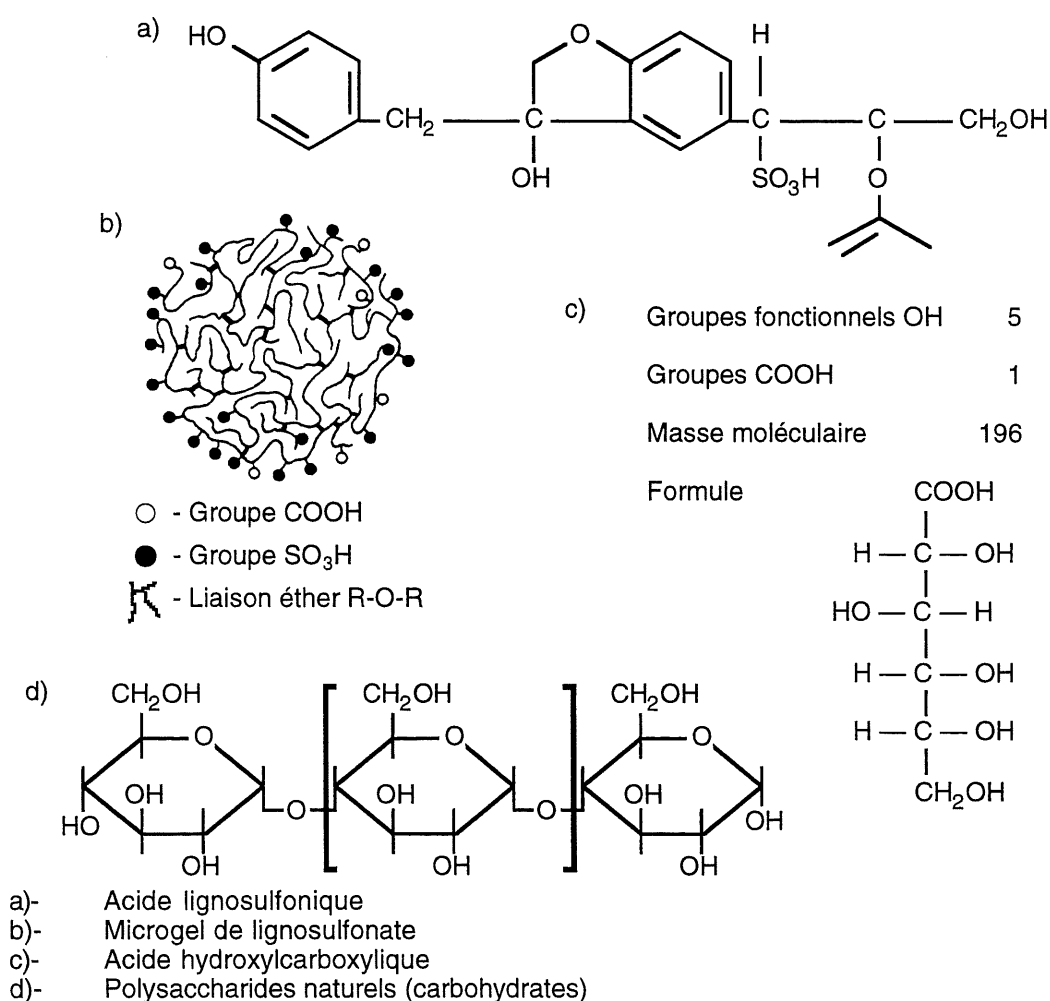


Figure 2.10 - Formules chimiques développées des principales molécules organiques entrant dans la composition des réducteurs d'eau actuels [21]

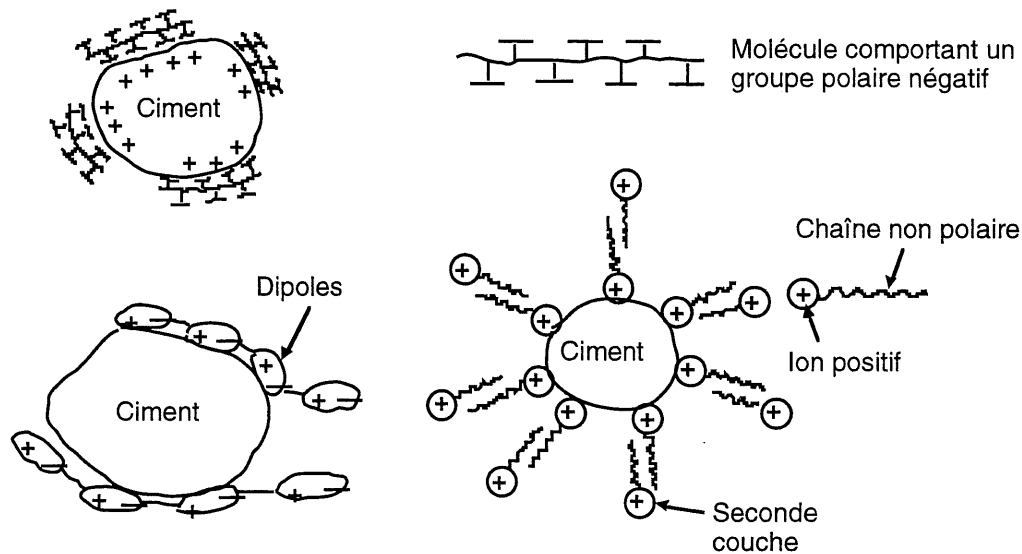


Figure 2.11 - Mode d'action des réducteurs d'eau suivant leur nature ionique

2.2.1.2 Limitations

Puisque les réducteurs d'eau ordinaires sont généralement des sous-produits industriels, on se trouve confronté à deux obstacles majeurs limitant leur performance et leur dosage [22]:

⇒ un faible pouvoir dispersant à cause de la présence de polymères ayant des courtes chaînes couvrant assez peu de surface sur les particules de ciment de sorte que leur effet neutralisant sur ces mêmes grains n'est que partiel. Pour améliorer ce potentiel de recouvrement, les producteurs d'adjuvants ajoutent des polymères de synthèse à chaînes longues comme les polynaphtalènes sulfonés;

⇒ la présence d'impuretés qui peuvent occasionner certains effets secondaires comme un retard de prise (sucres) et un entraînement d'air excessif (surfactants) lorsque l'on augmente trop leur dosage dans le béton. Pour contrecarrer cet effet retardateur on ajoute dans les réducteurs d'eau commerciaux de la triéthanolamine ou du chlorure de calcium [19].

En limitant le dosage en réducteur d'eau dans le béton, on limite du même coup son pouvoir dispersant et donc la réduction d'eau de gâchage (Fig. 2.12). Évidemment, d'autres facteurs, tels que la teneur en C_3A , la teneur en alcalis, le dosage en ciment, la finesse du ciment, la présence d'ajouts cimentaires et la nature

du sulfate de calcium, peuvent affecter la réduction d'eau apportée par un réducteur d'eau. De nos jours, avec les réducteurs d'eau ordinaires, on peut généralement réduire la quantité d'eau de gâchage de 5 à 15% avant que tout effet secondaire puisse devenir critique. Une telle réduction de l'eau de gâchage n'est toutefois pas suffisante pour éliminer la quantité d'eau de *convenance*, selon les termes de Dodson [19], c'est-à-dire la quantité non nécessaire à l'hydratation des grains de ciment.

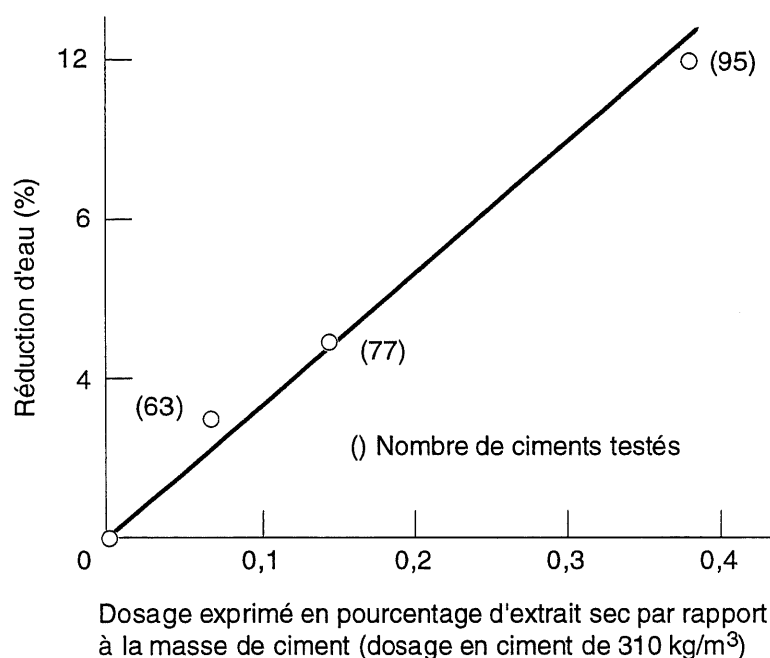


Figure 2.12 - Influence du dosage d'un réducteur d'eau sur le pourcentage de réduction d'eau [19]

De nos jours, on retrouve en Amérique du Nord une nouvelle génération de réducteur d'eau appelée réducteur d'eau de portée moyenne ou «*mid-range*» selon l'expression anglaise. Il s'agit généralement de lignosulfonates modifiés dont les effets secondaires sont moins prononcés, ce qui leur permet d'être utilisés à des dosages supérieurs par rapport aux réducteurs d'eau ordinaires. Malheureusement, ces nouveaux produits n'ont pas encore fait l'objet de publications scientifiques. Dans la présente étude, on tentera d'élucider leur mode d'action et leur interaction sur l'hydratation du ciment Portland.

2.2.2 Les superplastifiants

Les propriétés dispersantes des polynaphtalènes sulfonés sont connues depuis les années 30, mais ce n'est pas avant les années 70 que l'on a commercialisé ces produits. Grâce à leur grand pouvoir dispersant, les superplastifiants ont grandement contribué au développement des bétons à haute performance ayant des rapports E/C inférieurs à 0,35, allant même jusqu'à 0,20. Dans ces bétons, seule la quantité d'eau nécessaire pour hydrater les grains de ciment est suffisante pour lubrifier le béton durant la période plastique et donner au béton sa plasticité [23].

Les superplastifiants sont des polymères de synthèse fabriqués spécialement pour l'industrie du béton. Les plus couramment utilisés sont les sels de sodium ou de calcium du polynaphtalène sulfoné, et les sels de sodium de la polymélamine sulfonée. Les copolymères acrylate-ester ou polyacrylates ont récemment été introduits sur le marché. La figure 2.13 propose une représentation schématique des molécules de base qui constituent ces polymères [24].

2.2.2.1 Mode d'action

Le mode d'action des superplastifiants n'est pas très différent de celui des réducteurs d'eau ordinaires si ce n'est de l'effet dû à la répulsion stérique. Avec les superplastifiants la répulsion stérique se produit avec une intensité bien plus importante à cause de leurs longues chaînes moléculaires. Par rapport aux réducteurs d'eau ordinaires, la réduction de l'eau de gâchage est environ trois fois plus importante et même quelque fois plus, selon le dosage en superplastifiant. Les superplastifiants peuvent être utilisés à des dosages élevés (jusqu'à 10 fois plus que les réducteurs d'eau ordinaires pour les polynaphtalènes et pour les mélamines) sans entraîner trop d'effets secondaires indésirables.

Plusieurs publications traitent du mode d'action des superplastifiants, surtout des polynaphtalènes et des polymélamines. Bien que les mécanismes d'action commencent à être mieux compris, certains points concernant leurs propriétés physico-chimiques et leurs effets sur l'hydratation du ciment restent encore à élucider.

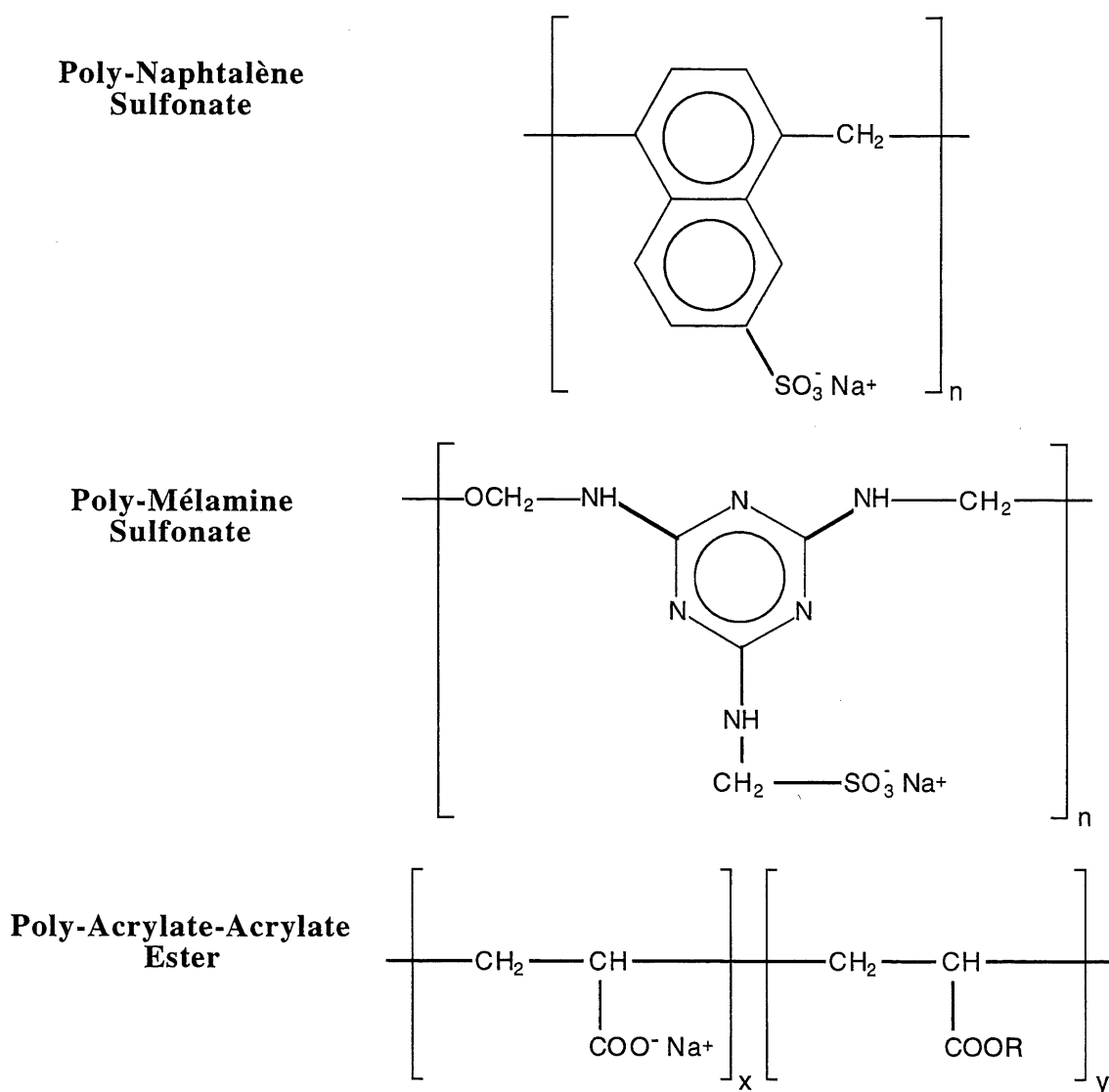


Figure 2.13 - Représentation schématique des molécules de base constituant les superplastifiants les plus connus [24]

Certains auteurs [25, 26] ont abordé le problème en étudiant le mode d'action des superplastifiants, d'une part, par leurs effets physiques sur les particules de ciment (valable pour toutes les particules) et, d'autre part, par leurs effets chimiques (spécifique à la particule de ciment). Pour atteindre cet objectif, ces auteurs ont, dans un premier temps, tenté d'éclaircir les aspects physico-chimiques des interactions entre les molécules du superplastifiant et les particules de la grosseur des grains de ciment. Par la suite, ils ont voulu comprendre l'influence des molécules de superplastifiant sur les réactions initiales d'hydratation. D'autres auteurs ont étudié l'importance des propriétés physico-chimiques de la molécule du superplastifiant sur

son aptitude à s'adsorber sur un grain de ciment [27]. Des études portent également sur l'effet de leurs interactions sur les produits d'hydratation [28, 29] et sur leur évolution microstructurale dans la pâte de ciment [30, 31]. Parmi les propriétés fonctionnelles des superplastifiants qui agissent sur la fluidité et sur l'hydratation des pâtes de ciment, on peut en citer quatre.

I- *L'adsorption à la surface des particules*

En s'adsorbant à la surface des particules de ciment, les molécules de superplastifiant modifient les forces d'interaction de van der Waals et les forces électrostatiques si elles sont ionisées dans le liquide. La figure 2.14 illustre ce phénomène [26]. La quantité de polymère adsorbée est d'autant plus importante que la masse moléculaire du polymère est élevée et qu'il y a plus d'ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle.

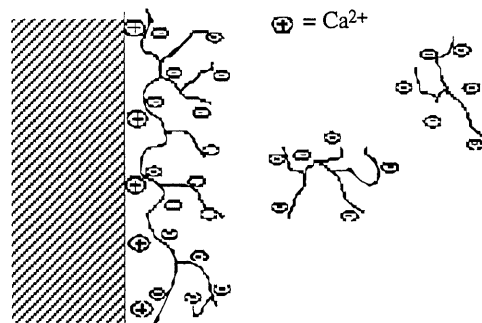








Figure 2.14 Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère à la surface d'une particule [26]

L'état d'adsorption et l'épaisseur de la couche formée dépendent du type de ciment, du type de polymère et de sa masse moléculaire. Le tableau 2.2 présente l'état d'adsorption ainsi que la fonction dispersante de différentes molécules organiques [27]. Par exemple, les lignosulfonates, avec un fort degré d'ancrage latéral, favorisent la formation de sphères de microgel qui ne peuvent, par conséquent, s'adsorber assez bien sur les grains de ciment. Dans le cas des naphthalènes, la structure est formée de longues chaînes moléculaires qui permettent de bien recouvrir les particules de ciment et d'assurer une bonne dispersion. Cependant, un taux d'adsorption élevé provoque un appauvrissement de la solution en superplastifiant, entraînant une perte rapide de la fluidité. Le polyacrylate-ester s'adsorbe en fixant une

partie de la molécule sur la surface de la particule et en déployant l'autre dans le liquide.

TABLEAU 2.2 - Caractéristiques de certaines molécules organiques [27]

Catégorie	Constituant principal	Groupe fonctionnel	Poids moléculaire moyen	État d'adsorption	Fonction de dispersion
PC	Copolymère d'oléfine avec acide maléique	Groupe carboxyl	7 000		Répulsion électrostatique Répulsion stérique
PC	Copolymère d'acide acrylique avec ester acrylique	Groupe carboxyl Lien éther	10 000		Répulsion électrostatique Répulsion stérique
AS	Produit de polycondensation tridimensionnel d'acide aromatique aminosulfonique avec phénol triméthyl	Groupe sulfonique Groupe hydroxyl	10 000		Répulsion électrostatique Effet de mouillage
NS	Condensé de naphthalène sulfonate sous forme bêta avec formaline	Groupe sulfonique	5 500		Répulsion électrostatique
LS	Lignosulfonate, Polyol	Groupe sulfonique Groupe méthoxyl Groupe Hydroxyl	7 500		Répulsion électrostatique
MS	Condensé de mélamine sulfonate avec formaline	Groupe sulfonique	20 000		Répulsion électrostatique

II- *La dispersion par répulsion électrostatique due à un accroissement du potentiel de surface*

La dispersion et la floculation des particules colloïdales dépendent des forces électrostatiques et des forces de van der Waals qui sont mises en jeu. Le potentiel zêta renseigne sur l'état des charges à la surface d'une particule. Ce potentiel zêta est fonction de la densité de la couche adsorbée et du nombre de groupes hydrophiles par unité de volume. Par exemple, l'adsorption de polymères chargés négativement sur des surfaces faiblement chargées augmente les forces de répulsion de double couche entre les particules qui se repoussent (Fig. 2.15). Par contre, l'adsorption de faibles quantités de molécules ionisées sur des surfaces moyennement chargées de signe opposé va diminuer la charge moyenne de surface, ce qui donnera un effet épaississant. Il faut noter que la répulsion électrostatique entre deux particules n'est pas fonction de la masse moléculaire du superplastifiant, sauf dans le cas de très faibles masses moléculaires [26].

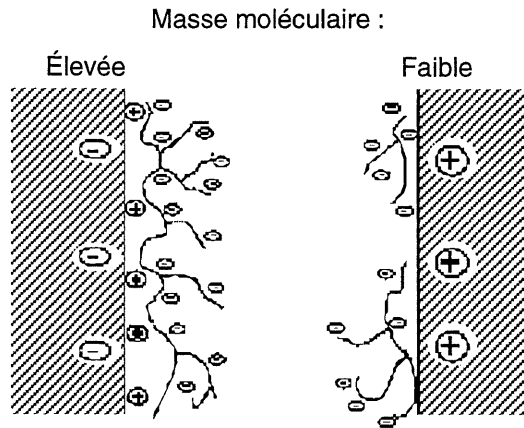


Figure 2.15 Illustration schématique de la répulsion électrostatique entre deux particules. Influence de la masse moléculaire du polymère sur la charge électrique de surface après adsorption [26]

III- *La dispersion par répulsion stérique*

L'encombrement stérique est fonction de la structure moléculaire et de l'état d'adsorption de l'adjuvant. Uchikawa et coll. [32] ont mesuré, pour la première fois sur des particules de ciment en présence d'adjuvant des forces répulsives stériques en plus des forces répulsives électrostatiques. Ils expliquent ainsi pourquoi il n'y a pas de relation constante entre la fluidité et le potentiel zêta. Selon ces mêmes auteurs, le mode d'action des polyacrylates est surtout attribué à l'effet stérique alors que, pour les polynaphtalènes, il est attribué à des forces électrostatiques. On trouvera à la figure 2.16 une représentation schématique de l'effet stérique. Lorsque les particules de ciment se rapprochent, les molécules entrent en contact les unes sur les autres sans se pénétrer et, en raison de l'accroissement de la densité de la couche adsorbée, il se crée une répulsion entre les particules. Ce phénomène est amplifié avec la masse moléculaire et le degré de ramification du polymère [26].

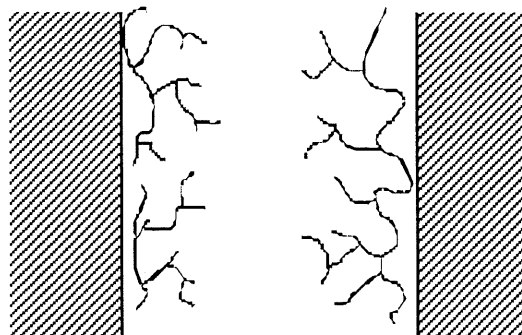


Figure 2.16 Représentation schématique du phénomène de répulsion stérique [26]

IV- Le blocage des sites réactifs

En s'adsorbant, la partie polaire de la molécule peut réagir et inhiber chimiquement un site réactif spécifique sur un grain de ciment. La figure 2.17 illustre ce phénomène [26]. Par exemple, on a remarqué que les polynaphtalènes de faible masse moléculaire avaient une interaction spécifique avec le C_3A [33], ce qui explique pourquoi, à faible dosage, les polynaphtalènes de masse moléculaire élevée bloquent moins de sites réactifs d'où leurs performances médiocres. En effet, l'adjuvant ne se trouve pas en quantité suffisante pour neutraliser tous les sites actifs libérés à la suite de la dispersion des grains de ciment.

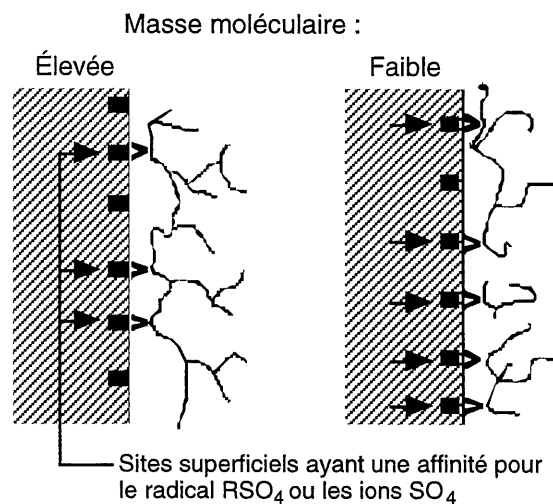


Figure 2.17 Illustration schématique du blocage des sites réactifs par les molécules d'un superplastifiant [26]

2.3 LES INTERACTIONS CIMENT/ADJUVANTS DISPERSANTS

Dans la section précédente, on a vu que, d'après leur mode d'action, les réducteurs d'eau ordinaires et les superplastifiants sont essentiellement des dispersants, à la seule différence que les superplastifiants ont un plus grand pouvoir dispersant. On peut donc utiliser les superplastifiants à des dosages élevés, sans voir apparaître d'effets secondaires qui limitent d'habitude les dosages en réducteurs d'eau ordinaires.

Cependant, avec l'utilisation des superplastifiants, on est porté à diminuer de plus en plus le rapport E/C des bétons pour gagner en performance; il est maintenant

possible de fabriquer des bétons avec juste la quantité d'eau théorique nécessaire pour hydrater les grains de ciment. Par contre, on s'est rapidement rendu compte, que par delà leur effet physique qui modifie les forces interparticulaires, les adjuvants dispersants peuvent intervenir dans les processus chimiques de l'hydratation, notamment la nucléation et la croissance cristalline [34]. Lorsque ces interactions ciment/adjuvant affectent indûment certaines propriétés des bétons, telles que la maniabilité, le temps de prise ou la teneur en air, on parle alors de problème de **compatibilité ciment/adjuvant**. En réalité, l'origine de la complexité de ces interactions réside dans le fait qu'il faut obtenir une compatibilité entre trois systèmes multiphasiques (clinker, sulfate de calcium et adjuvant dispersant) qui réagissent dans l'eau. La figure 2.18 schématise la complexité des interactions entre ces trois systèmes [15]. Même si ce schéma est essentiellement basé sur des résultats obtenus avec les polynaphtalènes, il y a tout lieu de croire qu'ils sont aussi valables avec d'autres types de superplastifiant. Les interactions clinker/sulfate de calcium sont généralement bien connues. Les interactions entre le superplastifiant et les phases aluminates et silicates du clinker commencent à être mieux connues depuis quelques années [25, 33]. Cependant, les interactions superplastifiant/sulfate de calcium dans le ciment ne sont pas totalement élucidées et dépendent beaucoup des caractéristiques intrinsèques du clinker.

2.3.1 La compatibilité ciment/adjuvants dispersants

La perte d'affaissement, le retard de prise, le raidissement ou la perturbation de la teneur en air entraîné sont tous synonymes d'incompatibilité ciment/adjuvant.

Tous les cas d'incompatibilité ciment/adjuvants dispersants présentés dans la documentation montrent clairement l'importance des interactions du sulfate de calcium avec l'adjuvant dispersant [35 - 46]. Dans les sections précédentes, on a souligné le rôle crucial du sulfate de calcium sur l'hydratation du C_3A . Les travaux de Locher et coll. [17] expliquent l'importance du rapport C_3A /ions sulfate sur le comportement rhéologique du béton non adjuvanté (Fig 2.6). Par contre, la présence d'adjuvant peut modifier l'équilibre entre les interactions aluminates/sulfate présentées à la figure 2.6, et ainsi affecter la maniabilité et le temps de prise du béton.

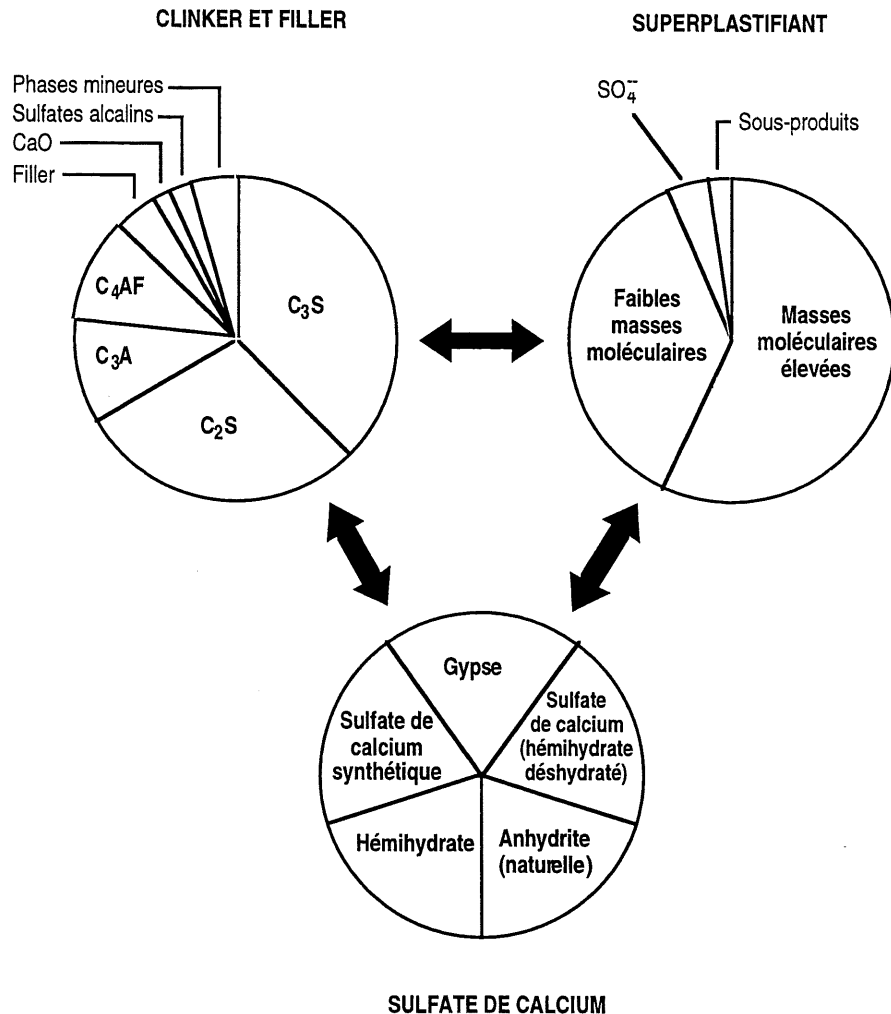


Figure 2.18 Compatibilité ciment/superplastifiant/sulfate de calcium

En changeant le rapport sulfate/aluminate, on peut modifier la cinétique d'hydratation des aluminates et les produits d'hydratation qui en découlent. En fait, en plus de leur action dispersante, les molécules de réducteur d'eau ou de superplastifiant peuvent réagir avec le C_3A et bloquer la formation d'ettringite et, même, retarder ou bloquer plus ou moins la mise en solution de la plupart des formes de sulfate de calcium que l'on retrouve dans le ciment. Par exemple, l'étude faite par Ranc [38] sur un problème de chantier démontre que l'utilisation d'un plastifiant à base de lignosulfonate peut déplacer les interactions sulfate/aluminate vers le bas (Fig. 2.19) selon la teneur en ions SO_4^{2-} , surtout en présence d'anhydrite. Trois situations différentes peuvent se présenter et sont illustrées à la figure 2.19 :

- si la quantité d'ions sulfate en solution est juste suffisante pour contrôler l'hydratation des phases aluminates (situation 1), l'utilisation d'un adjuvant dispersant peut provoquer un déficit en sulfates et entraîner une prise rapide (situation 1*);
- si la solution est légèrement sursaturée en ions sulfate (situation 2), l'utilisation d'un dispersant entraînera un abaissement de cette sursaturation sans conduire à un déficit; la rhéologie sera normale (situation 2*);
- si la solution est sursaturée en ions sulfate, l'utilisation d'un adjuvant dispersant abaissera la sursaturation et l'on assistera à une amélioration de la rhéologie (situation 3*). Sans adjuvant on se trouve en situation de fausse prise (situation 3).

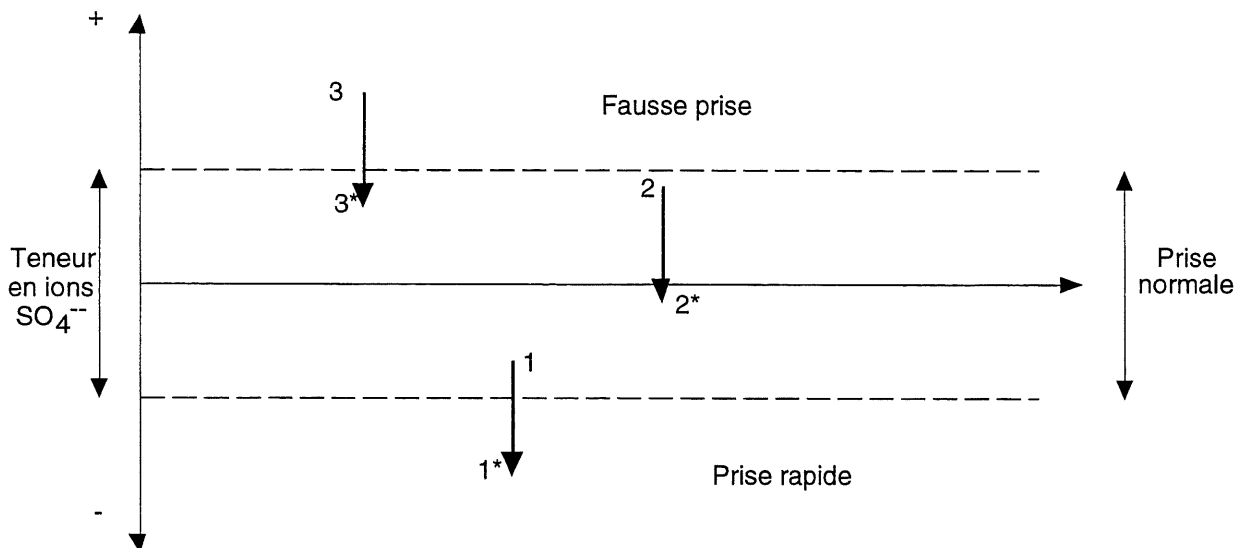


Figure 2.19 - Influence des interactions polynaphtalène/sulfate de calcium sur la prise

Il n'est donc pas surprenant que les problèmes de compatibilité ciment/adjuvant deviennent de nos jours de plus en plus fréquents, spécialement ceux reliés à l'emploi des superplastifiants. Avec le développement des bétons à haute performance fortement superplastifiés, la réduction du rapport E/C est obtenue en diminuant la quantité d'eau de gâchage tout en augmentant la quantité de ciment: il y a plus de C_3A à neutraliser avec de moins en moins d'eau pour accueillir des ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} pour former de l'ettringite. Dans les bétons ordinaires avec des rapports E/C élevés (de l'ordre de 0,50), les problèmes de compatibilité sont généralement «noyés dans l'eau», puisque l'eau contrôle essentiellement la rhéologie

du béton durant la phase initiale d'hydratation du ciment, ce qui explique le peu de cas d'incompatibilité ciment/réducteur d'eau rapportés dans la documentation [35 à 37].

2.3.2 Influence du mode d'introduction de l'adjuvant dispersant

Dans la présente étude, le mode d'introduction de l'adjuvant dispersant durant le malaxage initial du béton est un facteur déterminant. Il a été clairement montré que l'ajout différé du réducteur d'eau [47 - 49] ou du superplastifiant [44, 50 - 54] influence les caractéristiques rhéologiques du béton. Lorsque l'adjuvant est ajouté en différé, soit vers le début de la période dormante, on obtient, d'une part, une meilleure maniabilité et cette dernière se maintient mieux dans le temps et, d'autre part, on observe une augmentation des temps de prise initiale et finale. Pour les réducteurs d'eau ordinaires et les superplastifiants à base de polynaphtalène et de polyméla mine, on explique ces effets de la façon suivante:

- lorsque l'adjuvant est introduit avec l'eau de gâchage, il peut s'adsorber rapidement sur les phases aluminates. La formation de l'ettringite est retardée et même l'adjuvant participe à la formation de produits d'hydratation atypiques en se combinant avec certains hydrates du ciment, en particulier les hydrates lamellaires de type C_4AH_x [29]. Ainsi, la solution s'appauvrit rapidement en adjuvant, ce qui explique la perte de maniabilité du béton;
- lorsque l'adjuvant est introduit en différé, c'est-à-dire de 3 à 5 minutes après le premier contact eau-ciment, les sulfates ont eu le temps de contrôler la réaction des aluminates sans qu'il y ait une interaction avec l'adjuvant; lorsqu'on l'introduit plus tard, le superplastifiant demeure disponible dans la solution et sa présence assure au béton une bonne maniabilité;
- en mode différé, une partie de l'adjuvant qui demeure dans la solution peut s'adsorber sur le C_3S et ainsi retarder la prise du béton.

CHAPITRE 3

BUT DE LA RECHERCHE ET APPROCHE EXPÉRIMENTALE

3.1 OBJECTIF

Il est bien connu que l'hydratation, la prise et le durcissement des ciments sont affectés par l'ajout d'adjuvants organiques tels que les réducteurs d'eau ordinaires et les superplastifiants. Ces adjuvants dispersants sont principalement utilisés pour réduire la quantité d'eau de gâchage des bétons, tout en leur assurant une maniabilité suffisante pour faciliter leur mise en place dans les coffrages. Comme Féret l'a montré depuis fort longtemps, la résistance maximale d'un ciment est le fruit d'un compromis entre la réduction de la porosité, qui présume la réduction de la quantité d'eau de gâchage, et la maniabilité du béton, qui nécessite un apport minimal d'eau. Ce défi technologique a été surmonté grâce au développement des adjuvants dispersants. Par exemple, avec les superplastifiants, on peut fabriquer des bétons à haute performance avec moins d'eau qu'il n'en faut théoriquement pour hydrater les particules de ciment, c'est-à-dire un rapport E/C d'environ 0,30 [69]. Les bétons à haute performance ont un rapport eau/ciment généralement compris entre 0,25 et 0,35, un affaissement de l'ordre de 200 mm avec une bonne résistance à la ségrégation et des résistances mécaniques élevées.

Toutefois, certaines combinaisons ciment/adjuvant peuvent présenter des inconvénients non négligeables que l'on nomme *incompatibilités ciment/adjuvant*. Elles se traduisent dans le béton par des phénomènes de raidissement, de perte d'affaissement ou de prolongement de la période dormante. Derrière la simplicité de ces expressions se cache toute la complexité des réactions physico-chimiques entre le ciment et l'adjuvant. Jusqu'à aujourd'hui, les ciments ont toujours été fabriqués sans tenir compte des divers adjuvants disponibles sur le marché, et même les producteurs d'adjuvants ne tiennent souvent pas compte des autres types d'adjuvants. Le développement rapide de l'utilisation de plusieurs adjuvants dans le béton ainsi que le développement des bétons à faible rapport E/C ont mis en évidence cette situation. Par ailleurs, les différents codes nationaux de construction n'ont pu suivre cette

évolution. De plus, les chercheurs ne sont pas toujours d'accord sur les origines de cette incompatibilité et de son influence sur les propriétés des bétons frais [41].

L'utilisation de plus en plus fréquente des adjuvants dispersants et la diminution des rapports E/C des bétons pour atteindre des résistances plus élevées et une bonne durabilité ne feront qu'augmenter les cas d'incompatibilité ciment/adjuvant. Il est donc essentiel d'apporter des explications à ces effets secondaires indésirables dans un béton en essayant d'approfondir les connaissances scientifiques sur ces mécanismes. Un progrès substantiel a déjà été réalisé dans la compréhension du mode d'action des adjuvants dispersants et de leurs interactions avec le ciment. Ces interactions sont de deux types [28]:

⇒ les interactions statiques dues à l'adsorption de l'adjuvant sur des particules en équilibre chimique avec la solution mère. Elles font intervenir les forces électrostatiques, l'encombrement stérique et certaines propriétés physiques du liquide telle la tension de surface;

⇒ les interactions dynamiques où interviennent des réactions chimiques non stables au cours de l'hydratation du ciment. L'adjuvant peut former avec certains constituants du ciment un complexe organo-minéral pouvant modifier la cinétique d'hydratation du ciment, ou s'adsorber sur des sites de germination ou de croissance des hydrates, pouvant ainsi modifier leur morphologie ou même inhiber leur formation.

Dans le cadre des travaux de recherche de cette thèse de doctorat, nous nous proposons de relier les aspects physiques et chimiques de l'interaction ciment/adjuvant dispersant aux propriétés des bétons frais et durcis. Par suite de l'étendue du sujet, toute la recherche est centrée sur l'influence du mode d'introduction des adjuvants dispersants sur les propriétés du béton frais et durci en tenant compte du rapport E/C, de la teneur en C_3A du ciment ainsi que du type d'adjuvant dispersant. Dans la documentation, la majorité des études portant sur la compatibilité ciment/adjuvant fait intervenir l'introduction de l'adjuvant au début de la séquence de malaxage en même temps que l'eau de gâchage. La présente étude tente donc d'expliquer les phénomènes d'incompatibilité (ou de compatibilité) ciment/adjuvant en fonction de la séquence d'introduction de l'adjuvant.

3.2 APPROCHE EXPÉRIMENTALE

Lors de l'évaluation des performances des adjuvants pour béton, les essais sur pâte sont souvent effectués dans des conditions différentes de celles que l'on retrouve dans un béton (rapport E/C élevé, énergie de malaxage différente, volume malaxé assez faible, absence de granulats). Bien souvent, l'effet d'un adjuvant sur les propriétés d'un béton n'est pas tout à fait le même que celui que l'on observe sur une pâte. Pour éviter une telle situation, le programme expérimental proposé ici débute par une étude rhéologique et mécanique sur pâte et sur béton de façon à pouvoir vérifier si les phénomènes provoqués par un adjuvant sont observables dans les deux cas. Une fois que les essais sur béton sont validés sur pâte, nous poursuivons l'étude en caractérisant les différentes pâtes étudiées pour expliquer de façon plus fondamentale les différents comportements rhéologiques et mécaniques obtenus sur béton. Dans la partie de la caractérisation, nous avons inclus une étude sur phases pures (C_3A et C_3S).

3.2.1 Étude rhéologique et mécanique

Cette étude est réalisée sur béton et sur pâte. Des bétons et des pâtes ordinaires et à haute performance sont évalués avec différents adjuvants dispersants. Les variables de cette étude sont les suivantes:

- I- mode d'introduction de l'adjuvant: les adjuvants sont introduits selon deux modes. En mode S1, l'adjuvant est introduit au début avec l'eau de gâchage. En mode S2, l'adjuvant est introduit en différé, soit 5 minutes après le premier contact eau et ciment;
- II- rapport E/C: les bétons et les pâtes ordinaires ont un rapport E/C de 0,42 et ceux à haute performance ont un rapport E/C de 0,30;
- III- teneur en C_3A : cette étude est réalisée avec un ciment à faible teneur en C_3A (6%) et avec un ciment à forte teneur en C_3A (10%);
- IV- types d'adjuvant dispersant: un réducteur d'eau ordinaire à base de carbohydrate et glucose et un réducteur d'eau de portée moyenne composé de lignosulfonate modifié sont utilisés pour les bétons et les pâtes ordinaires. Les bétons et les pâtes à haute performance sont fabriqués avec un superplastifiant à base de polynaphtalène sulfoné et un superplastifiant à base de polyacrylate ester.

3.2.1.1 Essais sur béton

Sur le béton frais, nous avons mesuré la perte d'affaissement au cône d'Abrams durant la première heure, la teneur en air piégé, la masse volumique et le temps de prise initiale et finale. Pour le béton durcissant, nous avons mesuré le dégagement de chaleur durant les 24 premières heures en conditions quasi-adiabatiques. Nous avons aussi mesuré la résistance à la compression à 1 et à 28 jours ainsi que le module d'élasticité à 28 jours.

3.2.1.2 Essais sur pâte

La perte de maniabilité des pâtes durant la première heure est évaluée, d'une part, par un essai d'écoulement au cône Marsh et, d'autre part, par des mesures rhéologiques directes telles que la mesure de la viscosité et du seuil de cisaillement avec un rhéomètre à cylindres coaxiaux. Des essais de calorimétrie sont réalisés en condition quasi adiabatique durant les 24 premières heures suivant le début du malaxage. La résistance à la compression est mesurée à 28 jours.

3.2.2 **Caractérisation des pâtes et des suspensions**

Cette étude doit permettre d'expliquer de façon fondamentale les différents comportements rhéologiques et mécaniques obtenus sur béton. Les techniques et méthodes utilisées sont :

- le pouvoir dispersant;
- la conductivité électrique;
- la concentration de la solution en ions par ICP;
- la concentration de la solution en adjuvant par ultraviolet (UV);
- la concentration de la solution en adjuvant par mesure du carbone organique total (COT);
- la porosité au mercure;
- la diffraction des rayons X;
- la microscopie électronique à balayage.

Ces techniques et méthodes sont décrites dans les chapitres 5 et 6 avant la présentation et l'analyse des résultats de chacun des essais.

CHAPITRE 4

MATÉRIAUX UTILISÉS

4.1 CIMENT

Le choix des ciments est basé principalement sur la teneur en C_3A , à cause de la grande affinité de cette phase avec les adjuvants dispersants. Les trois ciments utilisés sont de type 10 (ciment Portland canadien). Il s'agit d'un ciment dont la teneur en C_3A est de 6% (ciment à faible teneur en C_3A) et de deux ciments ayant une teneur en C_3A de 10% (ciments à haute teneur en C_3A). Les deux ciments à haute teneur en C_3A proviennent de la même cimenterie, mais ils n'ont pas été produits à la même période et dans les mêmes conditions. Le ciment de la série 2 a été produit après que la cimenterie ait installé un nouveau brûleur et un nouveau refroidisseur IKN. Les caractéristiques chimiques et physiques des ciments sont présentées dans le tableau 4.1. Les courbes granulométriques sont présentées à la figure 4.1. On note une certaine différence entre les deux ciments à haute teneur en C_3A . Par rapport au ciment de la série 1, le ciment de la série 2 est légèrement plus grossier; il a une plus faible perte au feu et contient un peu moins de C_2S .

4.2 GRANULATS

Le granulat fin utilisé est de nature siliceuse. Il a une densité de 2,65, une absorption de 1,2% et un module de finesse de 2,4. Le gros granulat est un calcaire métamorphique. Il a une densité de 2,74 et une absorption de 0,3%. La figure 4.2 présente les distributions granulométriques des granulats fins et grossiers déterminées selon la méthode d'essai CSA A23.2-2A. Cette figure contient également les limites granulométriques permises par la norme CSA A23-1-94 pour le granulat fin et le gros granulat [14-5 mm] les plus fréquemment utilisées dans la fabrication d'un béton. On peut voir que le sable et la pierre utilisés se situent à l'intérieur des limites du fuseau.

TABLEAU 4.1 - Caractéristiques chimiques et physiques des ciments

	Ciments		
	Faible teneur en C_3A	Haute teneur en C_3A - Série 1	Haute teneur en C_3A - Série 2
Oxydes (%)			
SiO ₂	20,6	19,6	20,3
Al ₂ O ₃	4,2	5,4	5,3
Fe ₂ O ₃	3,1	2,3	2,3
CaO	61,5	62,0	62,7
CaO libre	0,5	1	0,9
MgO	2,6	2,6	2,4
Na ₂ O eq.	0,74	0,9	0,9
Na ₂ O eq. (soluble)	0,57	0,6	0,6
SO ₃	3,4	2,9	3,0
Perte au feu	2,5	3,3	2,3
Total	99,7	100	100
Phases (%)			
C ₃ S	51	55	54
C ₂ S	20	14	17
C ₃ A	6	10	10
C ₄ AF	9	7	7
Surface spécifique Blaine (m ² /kg)	390	420	400

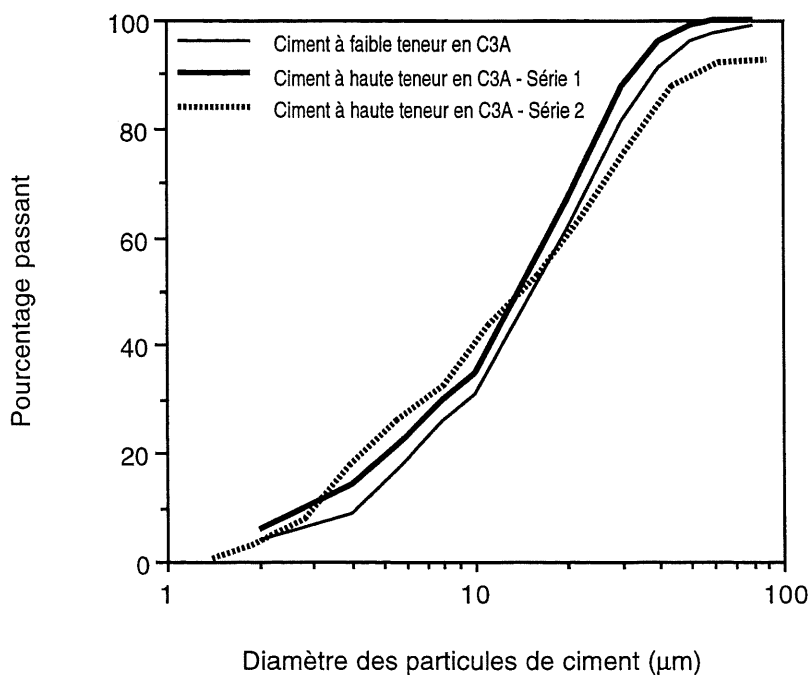


Figure 4.1 - Distribution granulométrique des ciments

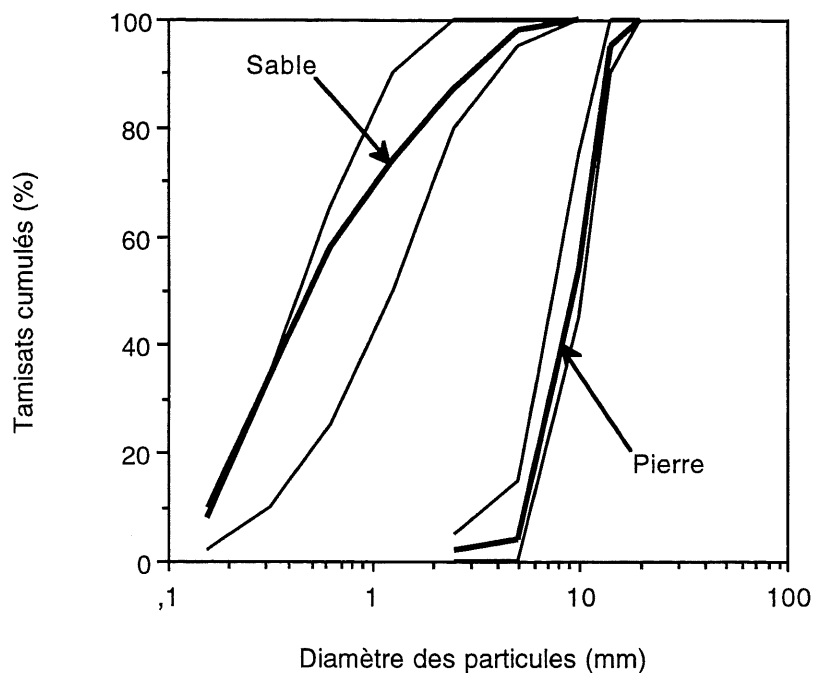


Figure 4.2 - Distribution granulométrique des granulats fins et grossiers avec les limites granulométriques permises par la norme CSA A23-1-94

4.3 ADJUVANTS

Dans le cadre de cette étude, quatre adjuvants dispersants commerciaux sont mis à l'essai. Pour les bétons ordinaires de rapport E/C égal à 0,42, on utilise un réducteur d'eau ordinaire à base de carbohydrate et de glucose (réducteur d'eau CG) et un de portée moyenne (*mid-range*) à base de lignosulfonate modifié (réducteur d'eau LM). Pour les bétons à haute performance de rapport E/C égal à 0,30, deux superplastifiants sont utilisés: un sel de sodium d'acide naphthalène sulfonique polymérisé (PNS) et un polymère d'acide acrylique sur lequel sont greffées des chaînes de polyoxyéthylène (PAE) [70]. La nature chimique, la densité et la teneur en solides de ces différents adjuvants sont présentées dans le tableau 4.2.

TABLEAU 4.2 - Caractéristiques des adjuvants dispersants

Type		Nature chimique	Densité	% en solides
Réducteurs d'eau	CG	Carbohydrate et glucose	1,19	48
	LM	Lignosulfonate modifié	1,24	40
Superplastifiants	PNS	Polynaphtalène sulfoné	1,21	42
	PAE	Polyacrylate ester	1,19	30

CHAPITRE 5

ÉTUDE RHÉOLOGIQUE ET MÉCANIQUE

Cette étude a été réalisée sur des bétons et des pâtes ordinaires et à haute performance. Les travaux de recherche ont porté sur l'influence du mode d'introduction de quatre adjuvants dispersants sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des bétons et des pâtes confectionnés avec deux ciments, l'un à faible teneur en C_3A et l'autre à forte teneur en C_3A .

5.1 ÉTUDE SUR BÉTON

Au total, on a fabriqué 19 bétons séparés en deux séries. Le tableau 5.1 présente la composition des bétons de la série 1. Dans cette série, on a ajouté un superplastifiant à base de polynaphtalène (PNS) pour les bétons à haute performance et un réducteur d'eau ordinaire à base de carbohydrate et de glucose (CG) pour les bétons ordinaires. Le dosage en superplastifiant PNS (0,6% en extrait sec par rapport au ciment à faible teneur en C_3A et 0,9% en extrait sec par rapport au ciment à forte teneur en C_3A) correspond au dosage minimal nécessaire pour obtenir à 10 minutes un affaissement d'environ 200 mm en mode S1 ou S2 (voir la section 3.2.1) et pour que l'affaissement après 45 minutes soit égal ou supérieur à 150 mm. Le dosage en réducteur d'eau CG (180 ml/100 kg de ciment pour les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A) est celui recommandé par le fabricant de façon à obtenir à 10 minutes un affaissement de l'ordre de 120 à 150 mm.

Le tableau 5.2 présente la composition des bétons de la série 2. Il est à noter que le ciment à forte teneur en C_3A de cette série ne provient pas de la même séquence de production que celui de la série 1. Dans cette série, un superplastifiant à base de polynaphtalène (PNS) et un autre à base de polyacrylate ester (PAE) ont été utilisés pour fabriquer les bétons à haute performance; les bétons ordinaires ont été fabriqués avec un réducteur d'eau de portée moyenne à base de lignosulfonate modifié (LM). Là aussi, le dosage en superplastifiant (0,45% en extrait sec de PAE par rapport aux ciments à faible et à forte teneurs en C_3A et 0,9% en extrait sec de PNS avec le ciment à forte teneur en C_3A) correspond au dosage minimal nécessaire pour assurer à 10 minutes un affaissement d'environ 200 mm. Il faut noter que le dosage

en PAE est identique pour les deux ciments. Le dosage en réducteur d'eau de moyenne portée LM (240 ml/100 kg de ciment à faible teneur en C_3A et 330 ml/100 kg de ciment à forte teneur en C_3A) est celui recommandé par le fabricant de façon à atteindre à 10 minutes un affaissement de l'ordre de 120 à 150 mm. La combinaison [superplastifiant PNS - ciment à forte teneur en C_3A] a aussi été étudiée en mode S1 en ajoutant un réducteur d'eau à base de sels d'acide hydroxycarboxylique dosé à 230 ml/100 kg de ciment. Cette technique a été récemment utilisée lors de la construction de la plate-forme de forage Hibernia au Canada afin de maintenir l'affaissement du béton aux environs de 180 mm au bout de 45 minutes.

Les bétons à haute performance ont un rapport E/C égal à 0,30 avec 450 kg/m³ de ciment et 135 l/m³ d'eau. Cette formulation est souvent utilisée au Québec lorsque la résistance à la compression minimale spécifiée à 28 jours est de 60 MPa pour un béton sans air entraîné qui contient environ 10% de fumée de silice.

Les bétons ordinaires ont un rapport E/C égal à 0,42 avec 400 kg/m³ de ciment et 170 l/m³ d'eau. Ce béton est l'équivalent du béton de classe C2 tel que spécifié par la norme CAN/CSA-A23.1-M90 qui a une résistance minimale spécifiée à la compression à 28 jours de 32 MPa et un rapport E/C maximal égal à 0,45 sans air entraîné.

TABLEAU 5.1 — Composition des bétons fabriqués pour la série 1

Type de ciment	Faible teneur en C_3A		Forte teneur en C_3A	
Adjuvant	PNS	CG	PNS	CG
E/C	0,30	0,42	0,30	0,42
Eau (kg/m ³)	132	170	132	170
Ciment (kg/m ³)	450	400	450	400
Granulat fin (kg/m ³)	800	790	800	790
Gros granulat 14 mm (kg/m ³)	1110	1050	1100	1060
Réducteur d'eau (ml/100 kg de ciment)	—	180	—	180
Superplastifiant (l/m ³)	5,5 (0,6%)	—	8,0 (0,9%)	—

TABLEAU 5.2 — Composition des bétons fabriqués pour la série 2

Type de ciment	Faible teneur en C ₃ A		Forte teneur en C ₃ A ¹			
Adjuvant	PAE	LM	PNS	PNS ²	PAE	LM
E/C	0,31	0,42	0,30	0,30	0,29	0,42
Eau (kg/m ³)	135	170	132	132	130	170
Ciment (kg/m ³)	445	400	450	450	450	400
Granulat fin (kg/m ³)	785	790	800	800	790	790
Gros granulat 14 mm (kg/m ³)	1090	1060	1100	1100	1090	1060
Réducteur d'eau ordinaire (ml/100 kg de ciment)	—	—	—	230	—	—
Réducteur d'eau de moyenne portée (ml/100 kg de ciment)	—	240	—	—	—	330
Superplastifiant (l/m ³)	6,1 (0,45%)	—	8,0 (0,9%)	8,0 (0,9%)	6,3 (0,45%)	—

¹ Ce ciment ne provient pas de la même production que celui de la série 1

² Ce béton a été réalisé en mode S1 avec un réducteur d'eau ordinaire

5.1.1 Procédure de malaxage et mode d'introduction des adjuvants

La procédure de malaxage et le mode d'introduction de l'adjuvant utilisé pour fabriquer les bétons sont illustrés à la figure 5.1. L'adjuvant est ajouté au béton selon 2 méthodes d'introduction (mode S1 et mode S2):

⇒ *mode S1: l'adjuvant est ajouté 30 secondes après le début du malaxage initial. Cette séquence correspond à la situation où l'adjuvant est introduit juste après le ciment. Ainsi, le premier contact eau-ciment se fait en présence de l'adjuvant;*

⇒ *mode S2: l'adjuvant est ajouté au début du malaxage final, soit 5 minutes après le premier contact eau-ciment qui correspond généralement*

au début de la période dormante. Ainsi, l'hydratation initiale du ciment se fait en l'absence d'adjuvant.

Le malaxage se fait en suivant quatre étapes et le temps de malaxage réel est de 8 minutes.

⇒ **chargement:**

- 1- Chargement du sable
- 2- Malaxage 30 secondes
- 3- Détermination de la teneur en eau du sable
- 4- Ajout du gros granulat
- 5- Ajout de 80% de l'eau
- 7- Malaxage pendant 30 secondes
- 8- Ajout du ciment et poursuite de l'étape suivante

⇒ **malaxage initial:**

- temps = 0 minute* *Mise en marche du malaxeur*
- 1- Malaxage 30 secondes
 - 2- Si en mode S1, ajout de l'adjuvant prémélangé avec l'eau de gâchage restante
 - 3- Malaxage jusqu'à 4 minutes

⇒ **repos:**

- temps = 4 minutes* *Arrêt du malaxeur*

⇒ **malaxage final:**

- temps = 5 minutes* *Remise en marche du malaxeur*
- 1- Si en mode S2, ajout de l'adjuvant prémélangé avec l'eau de gâchage restante
 - 2- Malaxage jusqu'à 9 minutes

Les premières mesures sur le béton frais sont effectuées à 10 minutes (et non à 5 minutes comme le préconise la norme ASTM C494 pour les adjuvants) pour permettre aux réactions initiales du système ciment-eau-adjuvant de se stabiliser et donc de mesurer un affaissement donnant l'efficacité réelle de l'adjuvant.

Le malaxeur à béton utilisé pour fabriquer les bétons est présenté à la figure 5.2. Ce type de malaxeur à tambour rotatif agite le béton dans un mouvement circulaire de haut en bas à raison de 23 rpm. Ce malaxeur travaille comme les

malaxeurs utilisés dans les usines de béton prêt à l'emploi. À chacune des gâchées, on a malaxé 70 l de béton soit environ 170 kg.

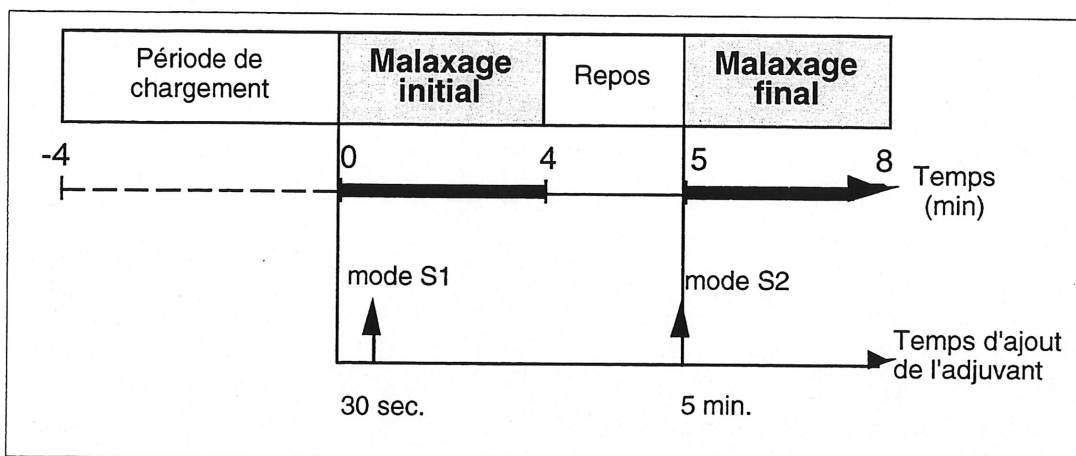


Figure 5.1 - Procédure de malaxage et mode d'introduction de l'adjuvant

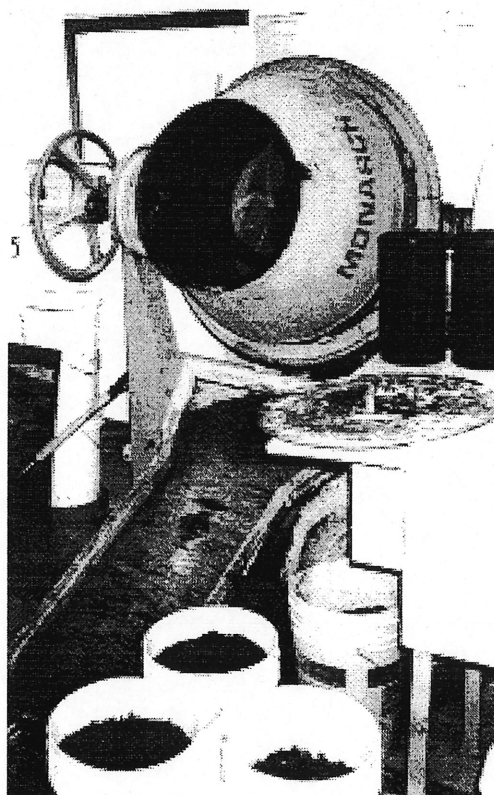


Figure 5.2 - Malaxeur à béton

5.1.2 Présentation et analyse des résultats

5.1.2.1 Affaissement

L'affaissement a été mesuré au cône d'Abrams 10, 30 et 60 minutes après le début du malaxage selon les spécifications de la norme CAN/CSA-A23.2-5C. Cette mesure demeure encore aujourd'hui la plus simple et la plus utilisée pour caractériser le comportement rhéologique des bétons de chantier. Récemment, de nouvelles techniques de mesure de la rhéologie des bétons [56 à 58] ont été élaborées surtout pour les bétons à haute performance à cause de leur caractère visqueux. Elles permettent de connaître des paramètres rhéologiques directs tels que la viscosité et le seuil de cisaillement. Cependant, ces techniques sont encore en phase de développement et sont encore trop complexes pour être utilisées en chantier.

Ciment à faible teneur en C_3A - Superplastifiants PNS et PAE

Les figures 5.3 et 5.4 présentent l'évolution de l'affaissement obtenu respectivement avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A . L'ajout différé du superplastifiant PNS (mode S2) permet d'obtenir un meilleur affaissement surtout durant la première demi-heure qui suit le malaxage. Ce qui n'est pas le cas avec le superplastifiant PAE, car l'affaissement est le même durant la première heure, quel que soit le mode d'introduction. À la figure 5.5 on peut constater qu'il existe une cassure franche entre l'affaissement et le dosage en superplastifiant PAE. Pour un dosage en solides de 0,45%, on passe brusquement d'un béton qui n'est absolument pas fluide à un béton fluide. Le superplastifiant PAE ne peut donc être utilisé que sur une plage assez serrée de dosage.

Pour les dosages utilisés PNS et PAE, on obtient un meilleur maintien de l'affaissement avec le superplastifiant PAE. Cependant on verra plus loin que le superplastifiant PAE retarde considérablement la prise initiale et finale des bétons.

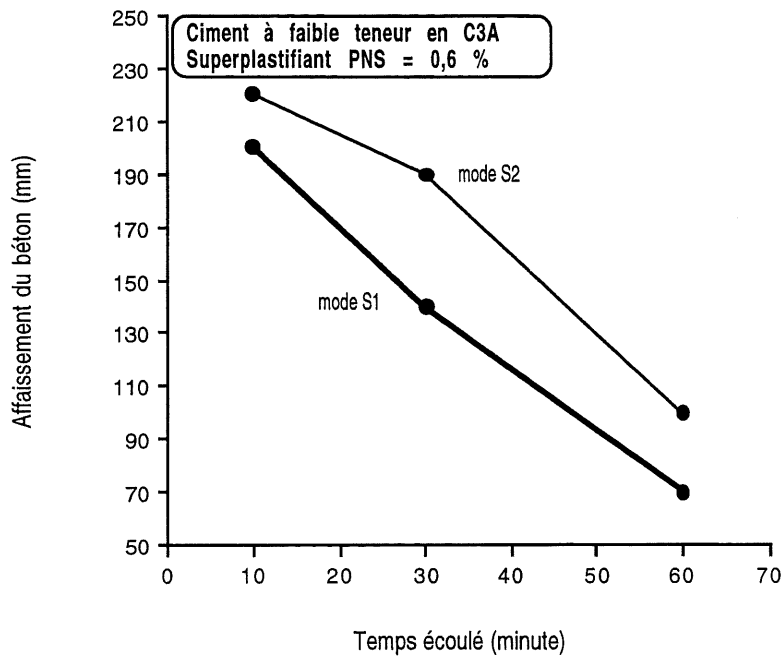


Figure 5.3 - Affaissement pour la combinaison [superplastifiant PNS-ciment à faible teneur en C₃A]

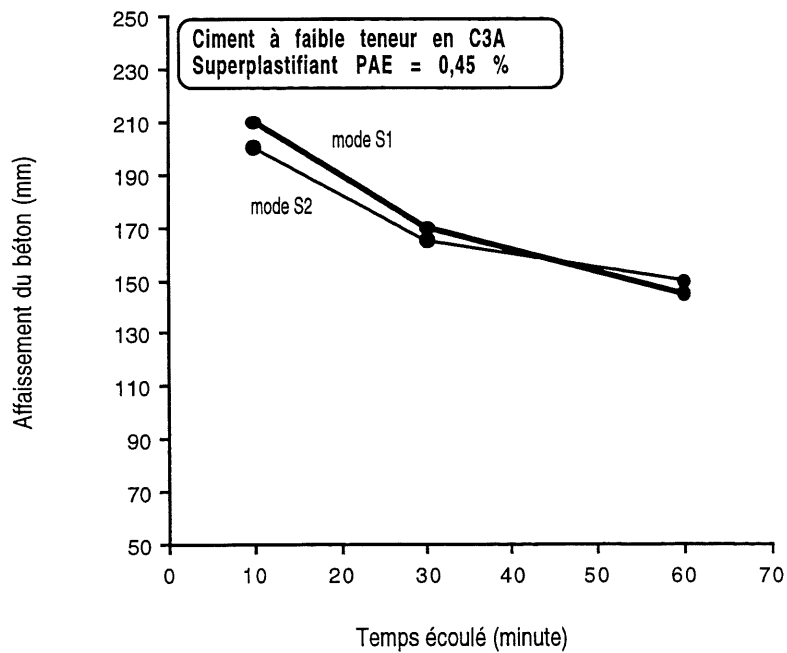


Figure 5.4 - Affaissement pour la combinaison [superplastifiant PAE-ciment à faible teneur en C₃A]

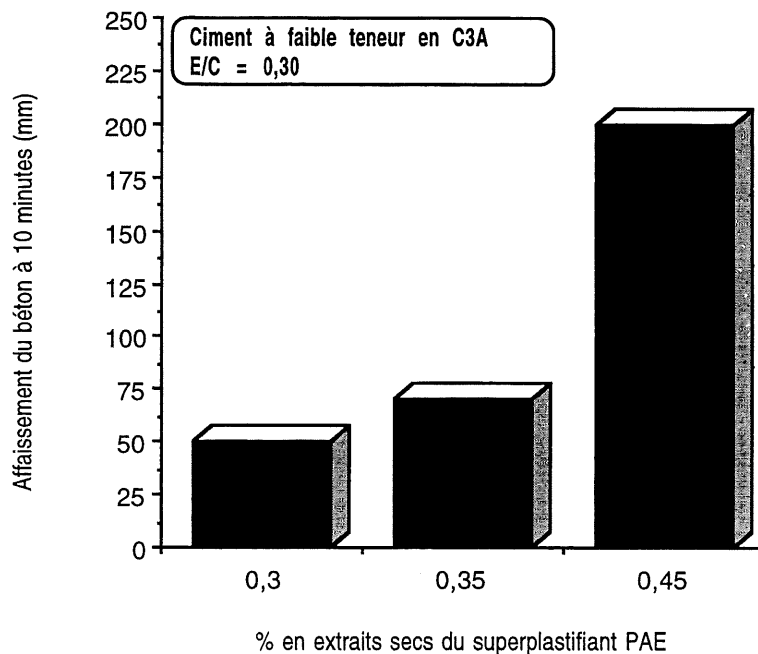


Figure 5.5 - Relation entre l'affaissement et le dosage en superplastifiant PAE

Ciment à forte teneur en C_3A - Superplastifiant PNS

L'évolution de l'affaissement avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C_3A de la série 1 et de la série 2 est présentée respectivement à la figure 5.6 et 5.7. L'ajout différé du superplastifiant PNS augmente significativement l'affaissement du béton. À 10 minutes, on obtient avec les deux ciments à forte teneur en C_3A environ 200 mm d'affaissement en mode différé (mode S2) et seulement 130 mm en mode S1. Après 30 minutes, l'affaissement est de l'ordre de 180 mm en mode S2 et de 70 mm en mode S1. Avec le ciment à forte teneur en C_3A , le superplastifiant PNS est donc beaucoup plus efficace lorsqu'on l'ajoute 5 minutes après le premier contact eau-ciment, c'est-à-dire au début de la période dormante.

Pour maintenir l'affaissement dans le temps, certains producteurs de béton introduisent un réducteur d'eau au tout début du malaxage et peu de temps après le superplastifiant. Dans le cadre de la présente étude, cette expérience a été tentée pour corriger la perte d'affaissement obtenue en mode S1 en ajoutant un réducteur d'eau à base d'acide hydroxycarboxyliques (HC) juste avant l'ajout du superplastifiant en mode S1 (Fig. 5.7). On constate que le résultat dépend du triplet ciment-

superplastifiant-réducteur d'eau. Avec le réducteur d'eau HC-1, on obtient une nette amélioration de l'affaissement dans le temps et cet affaissement est le même que celui obtenu lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode différé sans réducteur d'eau. Par contre, avec le réducteur d'eau HC-2, on n'obtient aucune amélioration de l'affaissement. On verra plus loin que l'ajout du réducteur d'eau retarde fortement le début de la prise initiale et finale et affecte la résistance à 24 heures.

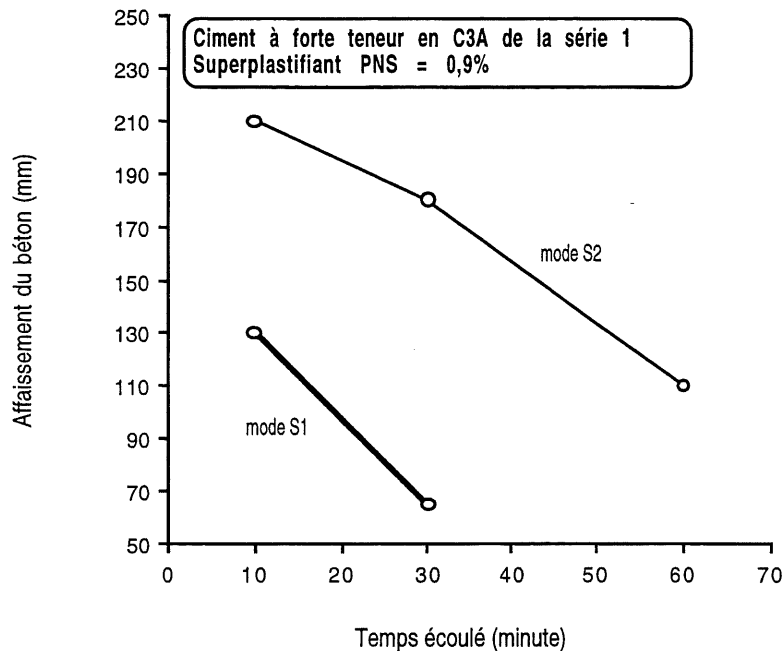


Figure 5.6 - Affaissement pour la combinaison [superplastifiant PNS - ciment à forte teneur en C₃A de la série 1]

L'ajout différé du superplastifiant (mode S2) a été expérimenté avec un béton à haute performance renforcé de fibres lors des travaux de réfection du tablier du pont Champlain à Montréal durant l'été 1997 [59, 60]. Cette technique a permis de maximiser le gain de résistance à jeune âge tout en maintenant une maniabilité acceptable durant environ une heure. Ces travaux ont clairement montré que, en supprimant le réducteur d'eau et en ajoutant le superplastifiant en mode différé (mode S2), la résistance à la compression à 18 heures a augmenté de 290% (26 MPa au lieu de 9 MPa) et celle à 24 heures de 20% (31,5 MPa au lieu de 26 MPa). Dans ce type de réparation, le gain de résistance à jeune âge est très important, car chaque heure de fermeture du pont augmente les problèmes de circulation.

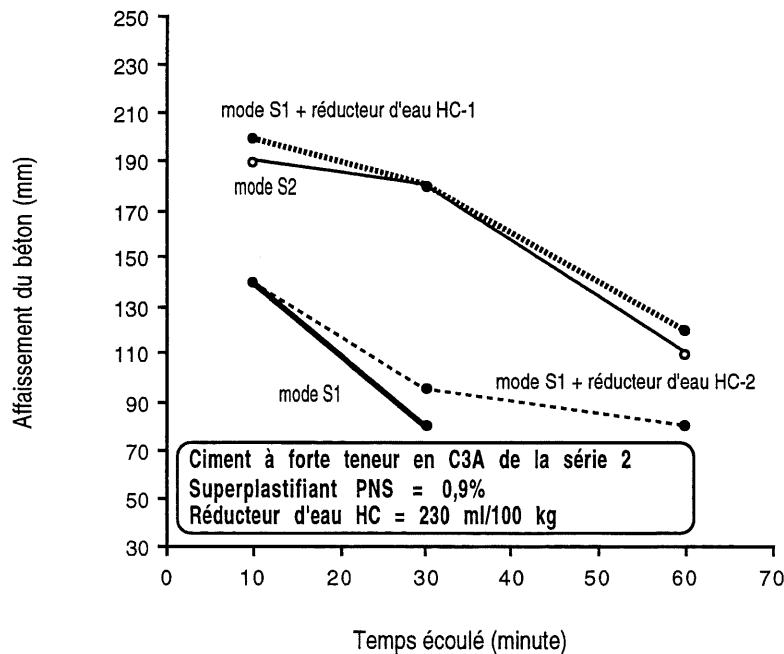


Figure 5.7 - Affaissement pour les combinaisons [superplastifiant PNS - réducteur d'eau HC - ciment à forte teneur en C_3A de la série 2]

Il est important de noter que, en éliminant le réducteur d'eau par l'introduction différée du superplastifiant, il n'est plus nécessaire d'optimiser les différents couples superplastifiant-réducteur d'eau ou retardateur de prise avec un ciment donné. Ce qui devrait donc permettre une plus grande utilisation des superplastifiants.

Ciment à forte teneur en C_3A - Superplastifiant PAE

Le superplastifiant PAE se comporte comme le superplastifiant PNS, sauf que l'écart entre les modes S1 et S2 est moins prononcé surtout entre 10 et 30 minutes (Fig. 5.8). Ce résultat est important, car il montre que le polyacrylate a moins d'interactions avec le ciment à forte teneur en C_3A que le polynaphtalène. On constate aussi que le dosage en superplastifiant PAE nécessaire pour obtenir, à 10 minutes, un affaissement de l'ordre de 200 mm est le même (0,45% en solides) avec les deux ciments à faible et à forte teneurs en C_3A , alors que, pour le superplastifiant PNS, les dosages sont différents selon le ciment utilisé.

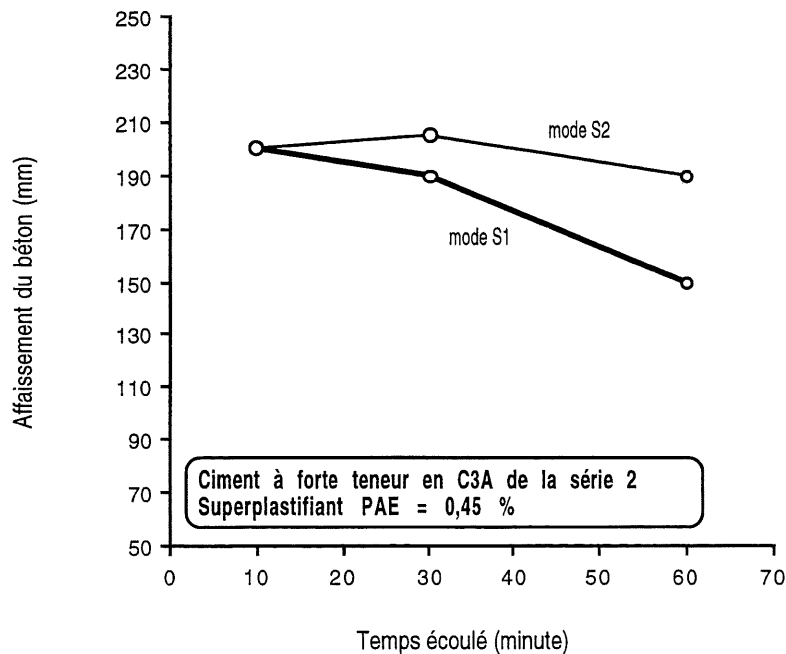


Figure 5.8 - Affaissement pour la combinaison [superplastifiant PAE-ciment à forte teneur en C₃A de la série 2]

Le maintien de l'affaissement est plus facile lorsque l'introduction du superplastifiant se fait en mode différé surtout avec un polynaphtalène et un ciment à forte teneur en C₃A. L'influence de l'addition en mode différé sur l'affaissement est beaucoup moins prononcée avec le polyacrylate.

Le maintien de l'affaissement par l'utilisation conjointe d'un réducteur d'eau et d'un superplastifiant dépend du triplet ciment-superplastifiant-réducteur d'eau. Par contre cette technique retarde fortement la prise et affecte la résistance à court terme.

Ciment à faible teneur en C₃A - Réducteurs d'eau CG et LM

L'évolution de l'affaissement avec le réducteur d'eau ordinaire CG est présentée à la figure 5.9. L'ajout différé du réducteur d'eau augmente l'affaissement initial. Par la suite, entre 30 et 60 minutes, on note une légère différence entre les deux modes d'introduction.

Pour le réducteur d'eau de portée moyenne LM, son ajout différé augmente l'affaissement du béton à toutes les échéances jusqu'à 60 minutes (Fig. 5.10).

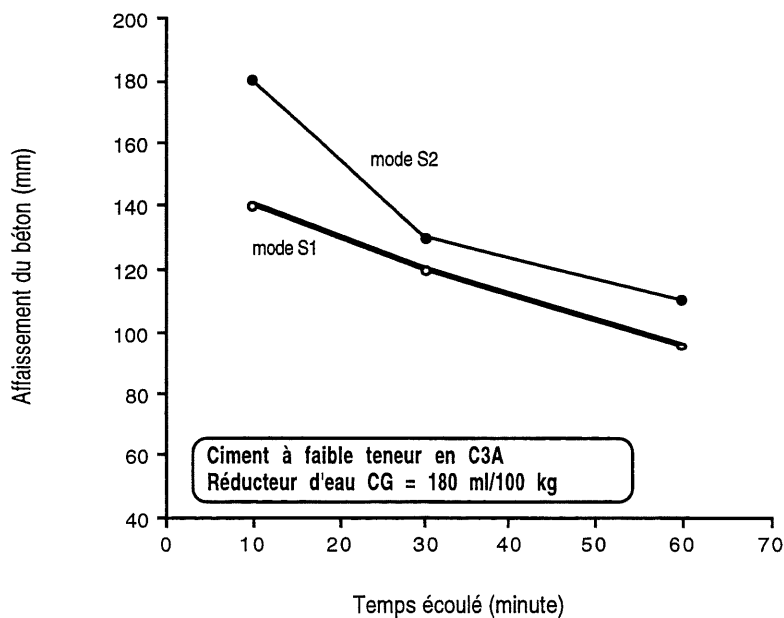


Figure 5.9 - Affaissement pour la combinaison [réducteur d'eau CG - ciment à faible teneur en C₃A]

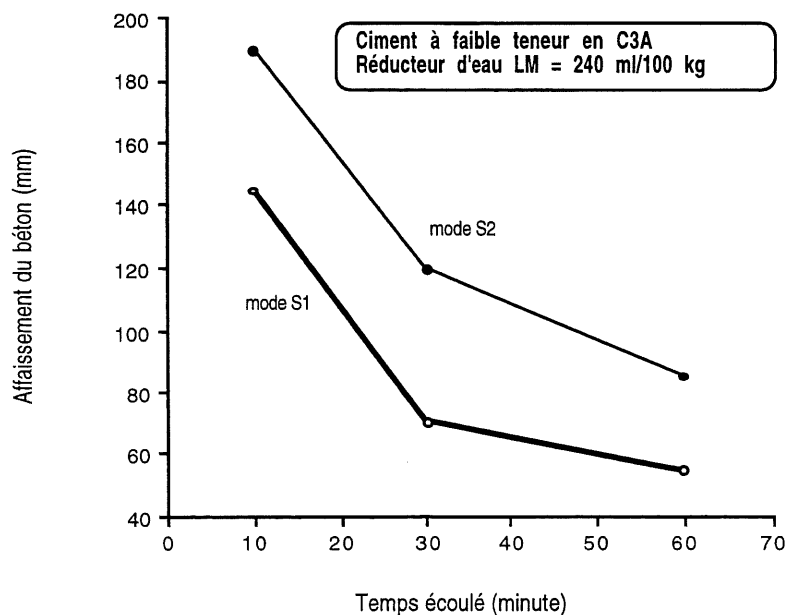


Figure 5.10 - Affaissement pour la combinaison [réducteur d'eau de moyenne portée LM - ciment à faible teneur en C₃A]

Ciment à forte teneur en C_3A - Réducteurs d'eau CG et LM

Avec le ciment à forte teneur en C_3A , on observe une légère amélioration de l'affaissement par l'ajout différé du réducteur d'eau ordinaire CG (Fig. 5.11). Par contre, l'influence du mode d'introduction sur l'affaissement est moins significatif avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM (Fig. 5.12).

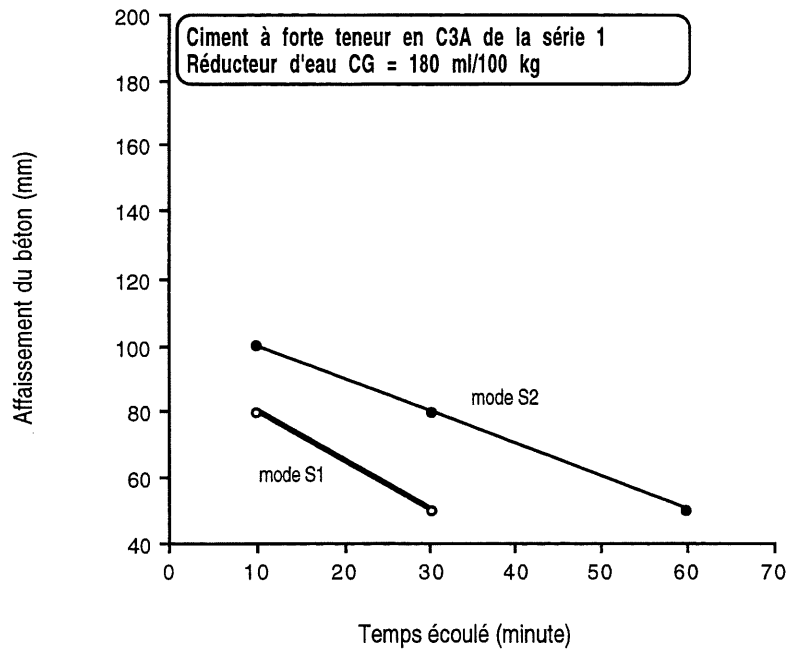


Figure 5.11 - Affaissement pour la combinaison [réducteur d'eau CG - ciment à forte teneur en C_3A de la série 1]

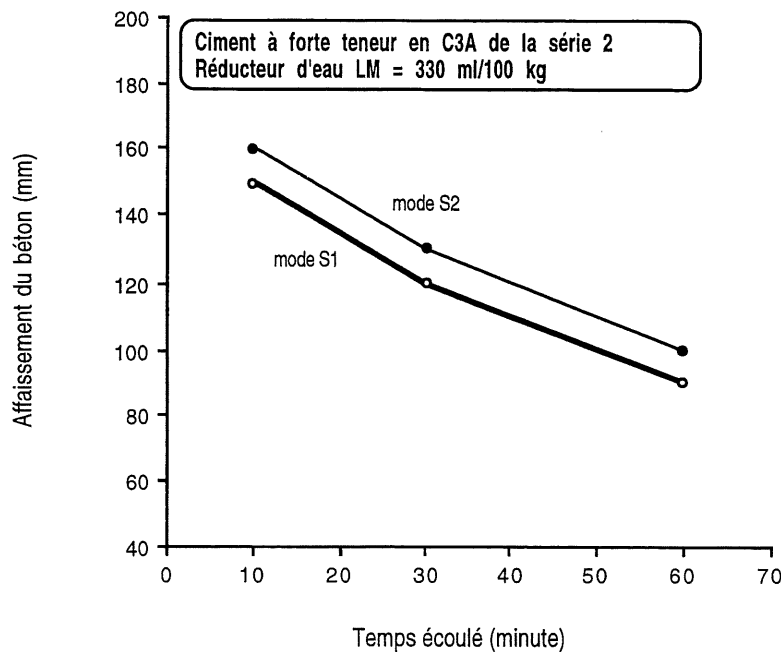


Figure 5.12 - Affaissement pour la combinaison [réducteur d'eau de moyenne portée LM - ciment à forte teneur en C₃A de la série 2]

L'ajout différé des réducteurs d'eau CG et LM a un certain effet bénéfique sur l'affaissement et cet effet dépend beaucoup du dosage en réducteur d'eau utilisé.

5.1.2.2 Temps de prise

Les temps de prise initiale et finale sont déterminés par l'essai de résistance à la pénétration, selon le mode opératoire de la norme ASTM C403. L'essai s'effectue sur le mortier du béton obtenu par tamisage sur un tamis de 5 mm. Les éprouvettes sont conservées durant l'essai dans une pièce à $23 \pm 1,7^\circ\text{C}$, avec un degré hygrométrique de $50 \pm 4\%$.

Ciment à faible teneur en C₃A - Superplastifiant PNS

Le tableau 5.3 présente les valeurs des temps de prise mesurées avec le superplastifiant PNS et le ciment à faible teneur en C₃A. On constate que le mode d'introduction du superplastifiant n'a aucun effet sur les temps de prise initiale et finale,

on remarque même une légère diminution du temps de prise avec l'ajout différé du superplastifiant PNS. Ce phénomène s'explique par une meilleure hydratation amenée par une meilleure dispersion des grains de ciment. D'après Uchikawa [27], l'ajout différé du superplastifiant retarde la prise parce qu'il s'adsorbe en partie sur le C_3S . Il est important de souligner qu'un dosage élevé en superplastifiant à base de polynaphtalène influence beaucoup plus le temps de prise du béton que son mode d'introduction [33].

TABLEAU 5.3 — Valeurs de temps de prise pour la combinaison [superplastifiant PNS - ciment à faible teneur en C_3A]

Type de ciment		Faible teneur en C_3A	
Dosage en superplastifiant (%)		0,60	
Mode d'introduction du superplastifiant		S1	S2
Temps de prise ASTM C403 (heure)	initiale	5h35	5h20
	finale	7h00	6h40

Ciment à forte teneur en C_3A - Superplastifiant PNS

Les temps de prise mesurés avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C_3A sont présentés dans le tableau 5.4. On peut voir que le ciment de la série 1 commande des temps de prise plus courts que ceux de la série 2. Ces résultats peuvent expliquer les affaissements moins élevés obtenus avec le ciment de la série 1 et le superplastifiant PNS.

Contrairement au ciment à faible teneur en C_3A , l'ajout différé du superplastifiant (mode S2) provoque un léger retard de prise. Ce retard est de 30 minutes avec le ciment de la série 1 et de 1 heure avec le ciment de la série 2. Ces résultats obtenus avec des ciments à forte teneurs en C_3A confirment un résultat déjà trouvé par Uchikawa [27].

On peut remarquer que les temps de prise du ciment de la série 1 et le superplastifiant PNS en mode S1 sont identiques avec ceux obtenus avec le ciment à faible teneur en C₃A. Par contre, en mode S2, les temps de prise sont plus longs avec le ciment à forte teneur en C₃A. Pourtant, les temps de prise sur pâte pure mesurés selon la norme CAN/ACNOR A5 sont plus longs avec le ciment à faible teneur en C₃A (prise initiale de 160 minutes plutôt que 130 minutes pour le ciment à forte teneur en C₃A). Au chapitre 6, on verra que la quantité de superplastifiant PNS qui demeure dans la solution est supérieure en mode S2 avec le ciment à forte teneur en C₃A. La quantité de superplastifiant PNS en surplus dans la solution en mode S2 retarde donc le temps de prise.

En combinant le superplastifiant PNS en mode S1 avec un réducteur d'eau à base de sels d'acide hydroxycarboxyliques (HC-1), on obtient un retard excessif (3h20 pour la prise initiale et 3h40 pour la prise finale) par rapport aux bétons qui ne contiennent pas de réducteur d'eau.

TABLEAU 5.4 — Valeurs de temps de prise pour la combinaison [superplastifiant PNS - ciment à forte teneur en C₃A]

Type de ciment		Forte teneur en C ₃ A				
Série		Série 1		Série 2		
Dosage en superplastifiant (%)		0,90		0,90		
Mode d'introduction du superplastifiant		S1	S2	S1	S2	S1+RE 1
Temps de prise ASTM C403 (heure)	initial	5h25	6h00	6h50	7h40	10h10
	final	7h00	7h30	8h10	9h10	11h50

1 Le réducteur d'eau HC-1 est un hydroxycarboxylique dosé à 230 ml/100 kg de ciment

Ciments à faible et à forte teneurs en C₃A - Superplastifiant PAE

Le tableau 5.5 présente les valeurs de temps de prise mesurées avec le superplastifiant PAE et les deux ciments. On constate un retard de prise important avec ces deux combinaisons. Le mode d'introduction du superplastifiant n'a aucune

influence sur les temps de prise initiale et finale des deux ciments. Par ailleurs, il faut noter que les temps de prise des deux ciments sont très semblables et sont assez élevés par rapport à ceux obtenus avec le superplastifiant PNS.

TABLEAU 5.5 — Valeurs de temps de prise pour les combinaisons [superplastifiant PAE - ciments à faible et à forte teneurs en C₃A]

Type de ciment		Ciment à faible teneur en C ₃ A		Ciment à forte teneur en C ₃ A ¹	
Dosage en superplastifiant (%)		0,45		0,45	
Mode d'introduction du superplastifiant		S1	S2	S1	S2
Temps de prise ASTM C403 (heure)	initiale	9h40	9h50	9h20	9h30
	finale	11h50	12h00	11h40	12h00

1 Correspond au ciment utilisé à la série 2

On observe un léger retard de prise pour le béton fabriqué avec le polynaphtalène en mode différé et le ciment à forte teneur en C₃A. Le mode d'introduction du superplastifiant n'affecte pas le temps de prise des bétons fabriqués avec le polyacrylate. Par contre, la prise de ces derniers est fortement retardée.

Ciment à faible teneur en C₃A - Réducteurs d'eau CG et LM

Le tableau 5.6 présente les valeurs de temps de prise obtenues avec le ciment à faible teneur en C₃A et les réducteurs d'eau CG et LM. Pour les dosages utilisés, on ne note aucune influence significative du mode d'introduction sur les temps de prise des bétons. Cependant, le réducteur d'eau ordinaire (CG) retarde beaucoup plus la prise du béton que le réducteur d'eau de portée moyenne (LM). Il est à noter que Dodson [19] et Baalbaki et Bédard. [49] ont trouvé que les réducteurs d'eau ordinaires à base de lignosulfonate retardent la prise lorsqu'ils sont introduits en mode différé.

TABLEAU 5.6 — Valeurs de temps de prise pour les combinaisons [ciment à faible teneur en C₃A - réducteurs d'eau CG et LM]

Type de ciment		Faible teneur en C ₃ A			
Adjuvant réducteur d'eau		CG		LM	
Dosage (ml/100 kg de ciment)		180		240	
Mode d'introduction de l'adjuvant		S1	S2	S1	S2
Temps de prise ASTM C403 (heure)	initiale	8h10	8h30	5h25	5h40
	finale	9h40	10h00	6h30	6h50

Ciment à forte teneur en C₃A - Réducteurs d'eau CG et LM

Dans le tableau 5.7, on peut voir les valeurs de temps de prise obtenues avec le ciment à forte teneur en C₃A et les réducteurs d'eau CG et LM. Il faut noter que les deux réducteurs d'eau n'ont pas été utilisés avec le même ciment. L'ajout différé du réducteur d'eau ordinaire CG entraîne un retard de prise et ce retard est moins important avec le réducteur d'eau de moyenne portée LM.

TABLEAU 5.7 — Valeurs de temps de prise pour les combinaisons [ciment à forte teneur en C₃A - réducteurs d'eau CG et LM]

Type de ciment		Forte teneur en C ₃ A			
Adjuvant réducteur d'eau		CG		LM ¹	
Dosage (ml/100 kg de ciment)		180		330	
Mode d'introduction de l'adjuvant		S1	S2	S1	S2
Temps de prise ASTM C403 (heure)	initial	5h30	7h10	5h40	6h05
	final	7h10	9h00	6h55	7h15

¹ Correspond au béton fabriqué avec le ciment à forte teneur en C₃A de la série 2

L'ajout différé des réducteurs d'eau CG et LM n'affecte pas de façon significative le temps de prise des bétons fabriqués avec le ciment à faible teneur en C_3A , même si l'on note un léger retard de prise.

Par contre, avec le ciment à forte teneur en C_3A , on note un retard significatif en mode différé avec le réducteur d'eau CG, ce qui n'est pas le cas avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM.

5.1.2.3 Montée en température

Durant les 24 premières heures suivant le malaxage, on a mesuré la courbe de montée en température du béton à l'aide d'un essai quasi-adiabatique où les pertes de chaleur ne sont pas totalement évitées. L'essai est effectué sur une éprouvette de béton de 150 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur. Cet essai permet d'étudier l'exothermie des bétons et ainsi d'évaluer l'influence du mode d'introduction de l'adjuvant dispersant sur l'hydratation du ciment durant les 24 premières heures.

Ciment à faible teneur en C_3A - Superplastifiant PNS

La figure 5.13 présente la montée en température obtenue avec le superplastifiant PNS et le ciment à faible teneur en C_3A . L'abscisse représente le temps écoulé depuis le premier contact eau et ciment et l'ordonnée représente la température du béton au coeur du cylindre.

La courbe de montée en température n'est pas affectée par le mode d'introduction du superplastifiant PNS. On a aussi montré au tableau 5.3 que le temps de prise n'était pas modifié par le mode d'introduction de ce superplastifiant. Ces deux résultats montrent donc que le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'affecte pas ou très peu la cinétique d'hydratation du ciment à faible teneur en C_3A . Il faut rappeler que l'addition différée (modeS2) du superplastifiant PNS améliore l'affaissement du béton.

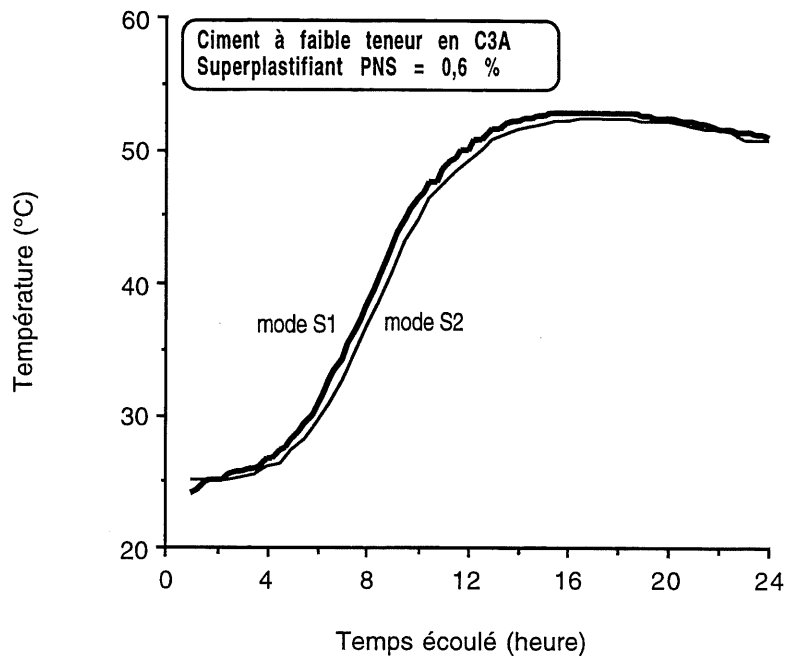


Figure 5.13 - Montée en température pour la combinaison [superplastifiant PNS - ciment à faible teneur en C₃A]

Ciment à faible teneur en C₃A - Superplastifiant PAE

Les courbes de la montée en température présentées à la figure 5.14 sont obtenues avec le superplastifiant PAE et le ciment à faible teneur en C₃A. Comme pour le superplastifiant PNS, la montée en température n'est pas affectée par le mode d'introduction du superplastifiant PAE. Cependant, l'essai du temps de prise et l'essai de montée en température sur béton montrent que le superplastifiant PAE retarde l'hydratation du ciment de façon très marquée. Pour les dosages utilisés, le polyacrylate retarde la prise d'environ 5 heures par rapport au polynaphtalène. Par exemple, la figure 5.14 montre que 14 heures après le début du malaxage, le béton fabriqué avec le superplastifiant PAE a une température de 35°C alors que le béton fabriqué avec le superplastifiant PNS (Fig. 5.13) a une température de 50 °C. Cependant, après 24 heures, les deux bétons ont une température de l'ordre de 50°C.

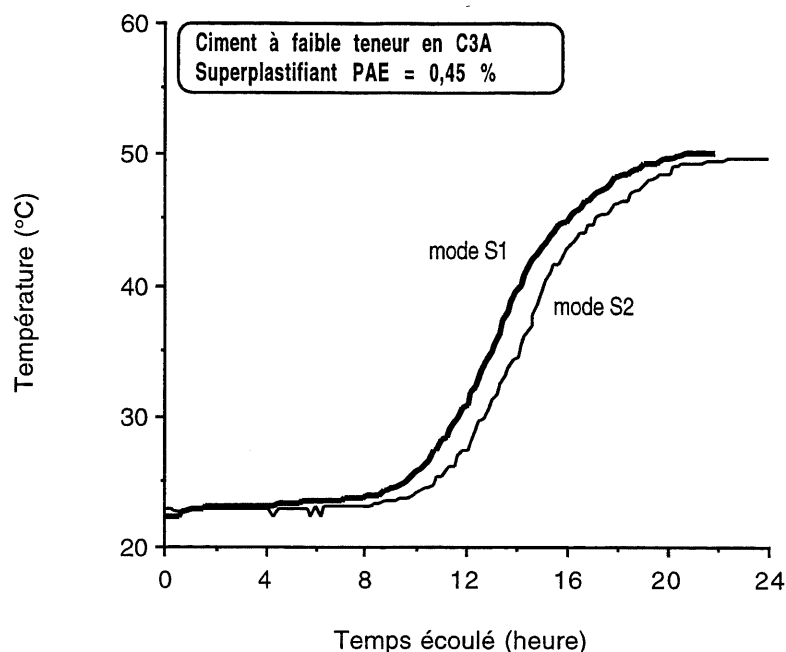


Figure 5.14 - Montée en température pour la combinaison [superplastifiant PAE - ciment à faible teneur en C_3A]

Ciment à forte teneur en C_3A - Superplastifiant PNS

La figure 5.15 présente la montée en température obtenue sur le béton fabriqué avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C_3A de la série 1. La figure 5.16 illustre la montée en température obtenue sur le mortier prélevé par tamisage sur un tamis de 5 mm du béton fabriqué avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C_3A de la série 2. Les résultats de la figure 5.16 sont obtenus avec le calorimètre présenté au paragraphe 5.2.1.3.

Ces résultats permettent de constater que le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'a aucune influence sur la montée en température des bétons fabriqués avec les ciments à forte teneur en C_3A de la série 1 et 2. Avec l'essai du temps de prise (Tabl. 5.4) on a vu que l'ajout différé du superplastifiant PNS retardait légèrement la prise (environ 30 à 60 minutes) des bétons fabriqués avec le ciment à forte teneur en C_3A de la série 1 et 2. Ces deux essais semblent donc montrer que le mode d'introduction du superplastifiant PNS affecte peu la cinétique d'hydratation du ciment à forte teneur en C_3A .

L'ajout du réducteur d'eau HC-1 avec le superplastifiant PNS en mode S1 retarde excessivement la prise en prolongeant la période dormante de 8 heures, ce qui confirme les résultats sur béton obtenus avec l'essai du temps de prise (Tabl. 5.4).

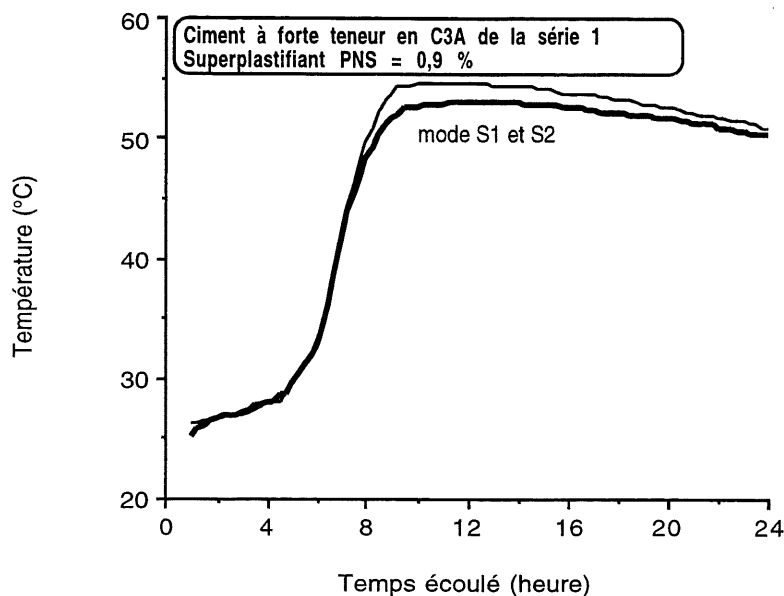


Figure 5.15 - Montée en température pour la combinaison [superplastifiant PNS - ciment à forte teneur en C₃A de la série 1]

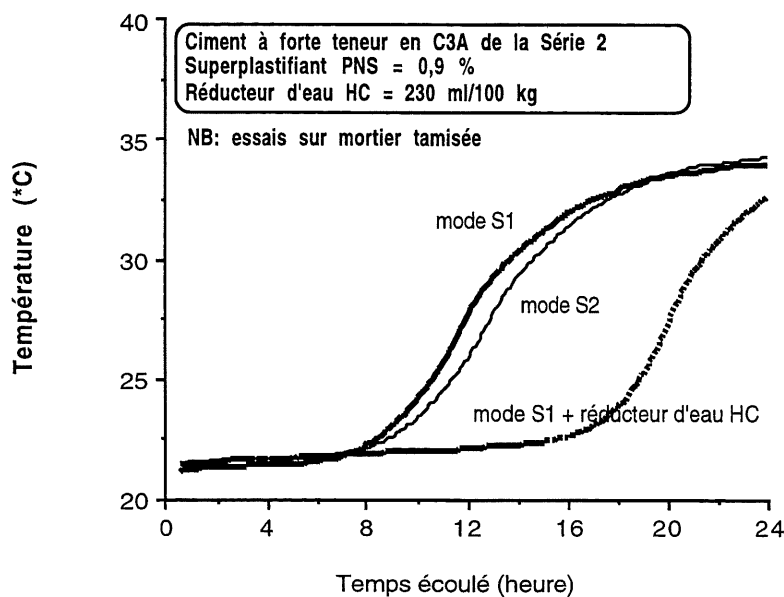


Figure 5.16 - Montée en température pour les combinaisons [superplastifiant PNS - réducteur d'eau HC - ciment à forte teneur en C₃A de la série 2] - Essais sur mortier tamisé

Ciment à forte teneur en C_3A - Superplastifiant PAE

Les courbes de montée en température des bétons fabriqués avec le superplastifiant PAE et le ciment à forte teneur en C_3A de la série 2 sont présentées à la figure 5.17.

Encore une fois, on constate que le mode d'introduction du superplastifiant PAE n'affecte en rien la montée en température des bétons fabriqués avec le ciment à forte teneur en C_3A de la série 2.

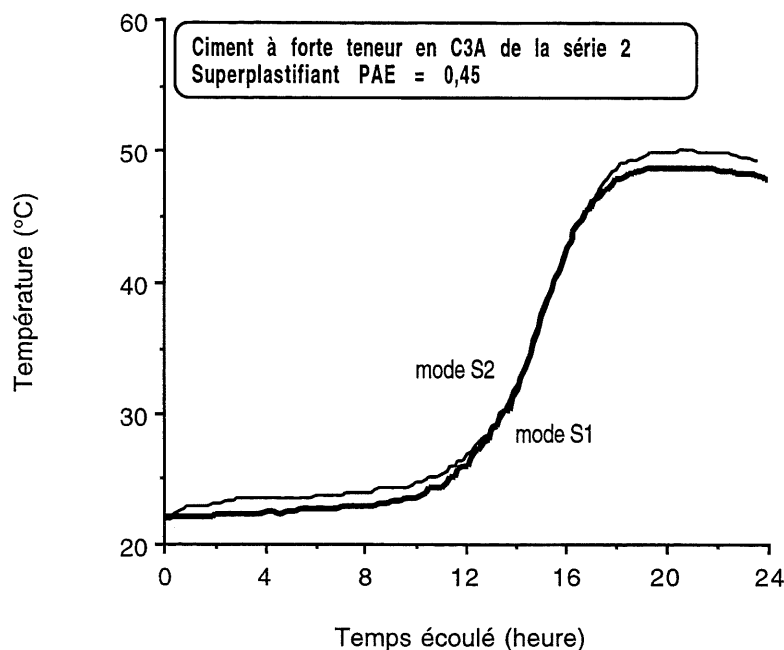


Figure 5.17 - Montée en température pour la combinaison [superplastifiant PAE - ciment à forte teneur en C_3A]

Le mode d'introduction des superplastifiants PNS et PAE n'affecte pas la courbe de montée en température des bétons fabriqués avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A . Par contre, l'ajout conjoint d'un réducteur d'eau avec le superplastifiant PNS en mode S1 prolonge excessivement la période dormante.

Le superplastifiant PAE prolonge la période dormante beaucoup plus que le superplastifiant PNS.

Ciment à faible teneur en C_3A - Réducteurs d'eau CG et LM

La figure 5.18 présente la montée en température pour les bétons fabriqués avec le ciment à faible teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM. On remarque que le mode d'introduction n'a pas d'influence sur la température des bétons fabriqués avec ces deux réducteurs d'eau. Cependant, immédiatement après la période dormante et jusqu'à 12 heures, les bétons fabriqués avec le réducteur d'eau CG dégagent moins de chaleur que ceux fabriqués avec le réducteur d'eau de moyenne portée LM. Ce résultat confirme le temps de prise plus long obtenu avec le réducteur d'eau CG (Tabl. 5.6).

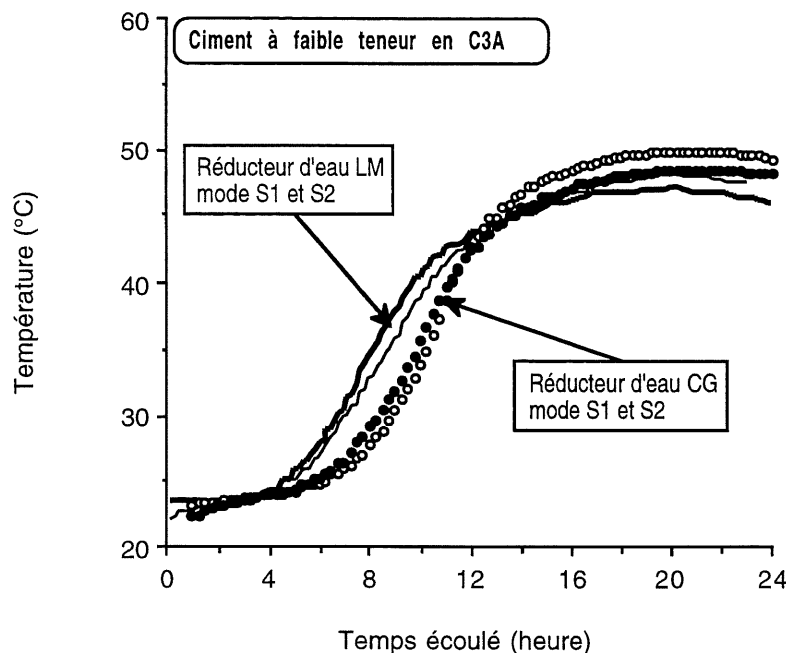


Figure 5.18 - Montée en température pour les combinaisons [réducteurs d'eau CG et LM - ciment à faible teneur en C_3A]

Ciment à forte teneur en C_3A - Réducteurs d'eau CG et LM

À la figure 5.19 on voit la montée en température pour les bétons fabriqués avec le ciment à forte teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM. Le mode d'introduction du réducteur d'eau de portée moyenne LM n'a pas d'influence sur le dégagement de chaleur des bétons. Par contre, avec le réducteur d'eau ordinaire CG en mode différé (mode S2), la courbe se déplace vers la droite jusqu'à 12 heures, c'est-à-dire que le béton chauffe moins. Ce résultat confirme le temps de prise plus

long obtenu en mode différé avec le réducteur d'eau CG et le ciment à forte teneur en C_3A (Tabl. 5.7).

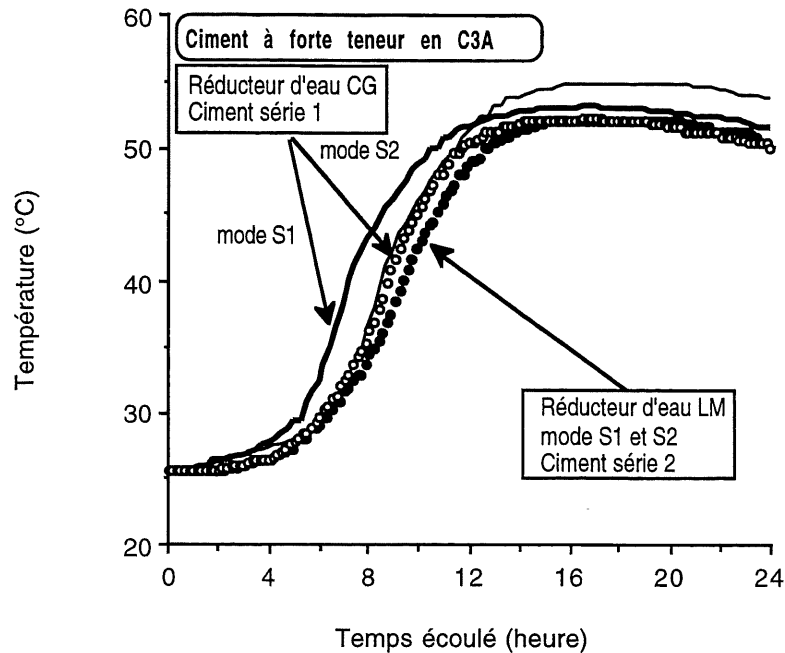


Figure 5.19 -Montée en température pour les combinaisons [réducteurs d'eau CG et LM - ciment à forte teneur en C_3A]

Les courbes de montée en température des bétons fabriqués avec le ciment à faible teneur en C_3A ne sont pas affectées par le mode d'introduction des réducteurs d'eau CG et LM. Par contre, le béton fabriqué avec le ciment à forte teneur en C_3A chauffe moins vite durant les 12 premières heures lorsque le réducteur d'eau CG est ajouté en différé.

5.1.2.4 Résistance à la compression et module d'élasticité

La résistance à la compression a été déterminée à 1 et à 28 jours sur des cylindres de 100 mm de diamètre selon les spécifications de la norme CAN/CSA-A23.2-9C. Le module d'élasticité a été déterminé à 28 jours sur des cylindres de 100 mm de diamètre conformément aux spécifications de la norme ASTM C469.

Superplastifiant PNS - Ciments à faible et à forte teneurs en C₃A

Les résultats des essais de résistance à la compression et de module d'élasticité des bétons fabriqués avec le superplastifiant PNS et les ciments à faible et à forte teneurs en C₃A sont présentés dans le tableau 5.8.

Avec le ciment à faible teneur en C₃A, le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'a aucune influence sur la résistance à la compression à 1 et à 28 jours ni sur le module d'élasticité à 28 jours des bétons.

Avec le ciment à forte teneur en C₃A des séries 1 et 2, le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'affecte pas la résistance à la compression à 1 et à 28 jours ni le module d'élasticité à 28 jours des bétons. Les bétons fabriqués avec le ciment de la série 2 atteignent des résistances à la compression à 28 jours légèrement supérieures (8%) à celles de la série 1. Cette différence peut s'expliquer par une hydratation initiale plus lente (C-S-H plus dense) du ciment de la série 2 (se référer aux valeurs de la résistance à 1 jour et aux valeurs de temps de prise). Il est à noter que le béton fabriqué en mode S1 avec le réducteur d'eau HC donne une résistance à la compression à 1 jour plus faible de 10%. Ce béton a cumulé des temps de prise initiale et finale plus longs et une période dormante également prolongée.

TABLEAU 5.8 — Résistance à la compression et module d'élasticité des bétons fabriqués avec le superplastifiant PNS

Type de ciment		Ciment à faible teneur en C ₃ A		Ciment à forte teneur en C ₃ A				
Série		Série 1		Série 1		Série 2		
Dosage en superplastifiant		0,60%		0,90%		0,90%		
Mode d'introduction du superplastifiant		S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1+RE ₁
Résistance à la compression (MPa) Ø 100 mm	1 d	37,3	39,5	42,0	42,0	41,3	41,6	37,0
	28 d	63,4	62,0	61,5	59,4	63,4	64,0	64,4
Module d'élasticité à 28 d (GPa) Ø 100 mm		41	41	40	40	—	—	—

1 Le réducteur d'eau est un hydroxycarboxylique dosé à 230 ml/100 kg de ciment

Superplastifiant PAE - Ciments à faible et à forte teneurs en C₃A

Le tableau 5.9 présente les résultats des essais de résistance à la compression et du module d'élasticité des bétons fabriqués avec le superplastifiant PAE et les ciments à faible et à forte teneurs en C₃A. On ne note aucune influence du mode d'introduction du superplastifiant sur la résistance à la compression à 1 jour. Par contre, à 28 jours, lorsque l'adjuvant est ajouté en différé, la résistance à la compression est environ 10% inférieure avec le ciment à faible teneur en C₃A et 5% inférieure avec le ciment à forte teneur en C₃A. Ce résultat est intéressant, car il montre que le retard excessif de prise rencontré avec le superplastifiant PAE empêche les grains de ciment de s'hydrater normalement. Le mode d'introduction de l'adjuvant n'a pas d'influence sur le module d'élasticité.

TABLEAU 5.9 — Résistance à la compression et module d'élasticité des bétons fabriqués avec le superplastifiant PAE

Type de ciment		Ciment à faible teneur en C ₃ A		Ciment à forte teneur en C ₃ A de la série 2	
Dosage en superplastifiant (%)		0,45		0,45	
Mode d'introduction du superplastifiant		S1	S2	S1	S2
Résistance à la compression (MPa) - Ø 100 mm	1 d	35,7	34,2	39,8	40,3
	28 d	74,6	67,8	70,5	67,0
Module d'élasticité à 28 d (GPa) Ø 100 mm		41	40	39	39

Le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'affecte pas la résistance à la compression et le module d'élasticité des bétons.

L'utilisation d'un réducteur d'eau avec le superplastifiant PNS diminue la résistance à la compression à 1 jour.

L'ajout du superplastifiant PAE en mode différé diminue la résistance à la compression à 28 jours des bétons, surtout avec le ciment à faible teneur en C₃A. Le module d'élasticité n'est pas affecté par le mode d'introduction du superplastifiant PAE.

Les bétons fabriqués avec le superplastifiant PAE présentent des résistances à la compression à 28 jours supérieures à celles des bétons fabriqués avec le superplastifiant PNS. Nkinamubanzi et coll. [61] ont obtenu le même résultat à 28 jours, alors que, à 91 jours, ils ne notent plus aucune différence.

Réducteurs d'eau CG et LM - Ciments à faible et à forte teneurs en C₃A

Dans le tableau 5.10, on trouve les résultats des essais de résistance à la compression et du module d'élasticité des bétons fabriqués avec les réducteurs d'eau CG et LM et les ciments à faible et à forte teneurs en C₃A.

Les bétons fabriqués avec le ciment à faible teneur en C₃A ont tous des résistances à la compression semblables à 1 et à 28 jours. Il en est de même pour le module d'élasticité.

Le mode d'introduction de l'adjuvant n'a pas d'influence sur la résistance à la compression à 1 et à 28 jours et sur le module d'élasticité des bétons fabriqués avec le ciment à forte teneur en C₃A et avec le réducteur d'eau ordinaire CG. Par contre, avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM, la résistance à la compression à 1 jour est de 20% supérieure lorsque l'adjuvant est introduit en mode différé. À 28 jours, on ne note aucune différence. Le module d'élasticité est identique en mode S1 et S2.

TABLEAU 5.10 — Résistance à la compression et module d'élasticité des bétons fabriqués avec les réducteurs d'eau CG et LM

Type de ciment		Ciment à faible teneur en C ₃ A				Ciment à forte teneur en C ₃ A			
Adjuvant réducteur d'eau		CG		LM		CG		LM ¹	
Dosage (ml/100 kg de ciment)		180		240		180		330	
Mode d'introduction de l'adjuvant		S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Résistance à la compression (MPa) - Ø 100 mm	1 d	21,8	21,2	22,6	22,5	28,0	27,6	21,5	25,6
	28 d	44,8	44,4	46,3	44,3	45,3	44,8	42,9	45,0
Module d'élasticité à 28 d (GPa) - Ø 100 mm		39	39	36	38	36	37	37	37

1 Correspond au béton fabriqué avec le ciment à forte teneur en C₃A de la série 2

Le mode d'introduction des réducteurs d'eau CG et LM n'affecte pas la résistance à la compression et le module d'élasticité des bétons fabriqués avec le ciment à faible teneur en C_3A .

Les bétons fabriqués avec le ciment à forte teneur en C_3A ont une résistance à la compression à 1 jour supérieure de 20% lorsque le réducteur d'eau de moyenne portée LM est introduit en mode différé.

Le mode d'introduction des réducteurs d'eau CG et LM n'affecte pas la résistance à la compression et le module d'élasticité à 28 jours des bétons fabriqués avec le ciment à forte teneur en C_3A .

5.2 ÉTUDE SUR PÂTE

Le programme de recherche comprend également une étude sur pâte pour caractériser les comportements rhéologique et mécanique des combinaisons ciment/adjuvant étudiées sur béton. Les observations faites sur béton pourront ainsi être confirmées sur pâte avant de passer à l'étude de caractérisation. Cette partie du programme expérimental est effectuée par l'observation de la perte de maniabilité des pâtes durant la première heure, d'une part, en utilisant un essai d'écoulement au cône Marsh et, d'autre part, en utilisant des mesures rhéologiques directes telles que la viscosité et le seuil de cisaillement avec un rhéomètre à cylindres coaxiaux. On procède aussi à des essais de calorimétrie durant les 24 premières heures qui suivent le début du malaxage. La résistance à la compression et la porosité au mercure sont mesurées à 28 jours sur des mortiers fabriqués à partir de ces pâtes.

Dans les tableaux 5.11 et 5.12, on retrouve respectivement la composition des pâtes fabriquées avec les réducteurs d'eau ordinaire CG et de moyenne portée LM et les superplastifiants PNS et PAE. Il faut noter que l'on a modifié le dosage du réducteur d'eau de portée moyenne LM. Plutôt que d'utiliser les mêmes dosages que pour les bétons, soit 240 ml/100 kg pour le ciment à faible teneur en C_3A et 330 ml/100 kg pour le ciment à forte teneur en C_3A , les dosages sélectionnés pour les pâtes sont de 180 ml/100 kg de ciment quelle que soit la teneur en C_3A , comme pour le réducteur d'eau ordinaire CG. Ainsi, on pourra comparer les deux réducteurs d'eau mis à l'essai au dosage qui est habituellement utilisé pour les réducteurs d'eau ordinaires.

TABLEAU 5.11 — Composition des pâtes fabriquées avec les réducteurs d'eau CG et LM

E/C	0,42
Ciment (C ₃ A faible et fort)*	1490 g
Eau	625 g
Réducteur d'eau	180 ml/100 kg de ciment

* Le ciment à forte teneur en C₃A correspond au ciment de la série 1

TABLEAU 5.12 — Composition des pâtes fabriquées avec les superplastifiants PNS et PAE

Ciment	Ciment à faible teneur en C ₃ A		Ciment à forte teneur en C ₃ A - Série 1	Ciment à forte teneur en C ₃ A - Série 2
Superplastifiant	PNS	PAE	PNS	PAE
E/C	0,30	0,30	0,30	0,30
Eau (g)	518	513	511	513
Ciment (g)	1777	1777	1777	1777
Adjuvant (g)	25 (0,6%)	27 (0,45%)	38 (0,9%)*	27 (0,45%)

* Ce mélange a aussi été réalisé avec le ciment à forte teneur en C₃A de la série 2

Les pâtes sont fabriquées avec un malaxeur Hobart conformément aux prescriptions de la norme CAN3 A5-M83, afin d'éviter un taux de cisaillement trop élevé souvent engendré par les malaxeurs à hélice habituellement utilisés pour malaxer les coulis. Par ailleurs, cette méthode permet aussi de diminuer l'échauffement de la pâte dû au malaxage. Pour chacune des compositions, on malaxe l'équivalent de 1,1 litre de pâte. La procédure de malaxage est la suivante:

A- Introduction de l'adjuvant en mode S1

- 1- Peser le ciment directement dans le bol du malaxeur Hobart;
- 2- Peser l'eau et l'adjuvant et les mélanger ensemble;

- | | | |
|------------|-----|---|
| t = 0 min | 3- | Introduire l'eau et l'adjuvant dans un délai de 30 secondes tout en malaxant à la vitesse 1; |
| | 4- | Continuer à malaxer jusqu'à 4 minutes; |
| t = 4 min | 5- | Laisser reposer pendant 1 minute. Durant le repos, racler les parois ainsi que le fond du bol à l'aide d'une spatule; |
| t = 5 min | 6- | Malaxer pendant 3 minutes à la vitesse 2; |
| t = 8 min | 7- | Fin; |
| | 8- | Noter la température; |
| t = 10 min | 9- | Faire les mesures rhéologiques; |
| t = 60 min | 10- | Malaxer pendant 30 secondes à la vitesse 1; |
| | 11- | Refaire les mesures rhéologiques et noter la température. |

B- Introduction de l'adjuvant en mode S2

- | | | |
|------------|-----|---|
| | 1- | Peser le ciment directement dans le bol du malaxeur Hobart; |
| | 2- | Peser l'eau et l'adjuvant; |
| | 3- | Diluer l'adjuvant avec 50 ml d'eau prélevés de l'eau de gâchage; |
| t = 0 min | 4- | Introduire l'eau dans un délai de 30 secondes tout en malaxant à la vitesse 1; |
| | 5- | Continuer à malaxer jusqu'à 4 minutes; |
| t = 4 min | 6- | Laisser reposer pendant 1 minute. Durant le repos, racler les parois ainsi que le fond du bol à l'aide d'une spatule; |
| t = 5 min | 7- | Ajouter l'adjuvant et malaxer pendant 3 minutes à la vitesse 2; |
| t = 8 min | 8- | Fin; |
| | 9- | Noter la température; |
| t = 10 min | 10- | Faire les mesures rhéologiques; |
| t = 60 min | 11- | Malaxer pendant 30 secondes à la vitesse 1; |
| | 12- | Refaire les mesures rhéologiques et noter la température. |

5.2.1 **Présentation et analyse des résultats**

5.2.1.1 Essai utilisant le cône Marsh

Cet essai consiste à verser 1,1 litre de coulis dans l'entonnoir du cône Marsh (Fig. 5.20) et à mesurer le temps que mettent pour s'écouler sous leur propre poids les

700 premiers ml de coulis à travers l'orifice inférieur qui a un diamètre de 7 mm. Cette mesure est effectuée 10 et 60 minutes après le début du malaxage. Plus le temps d'écoulement est long, plus le coulis est visqueux.

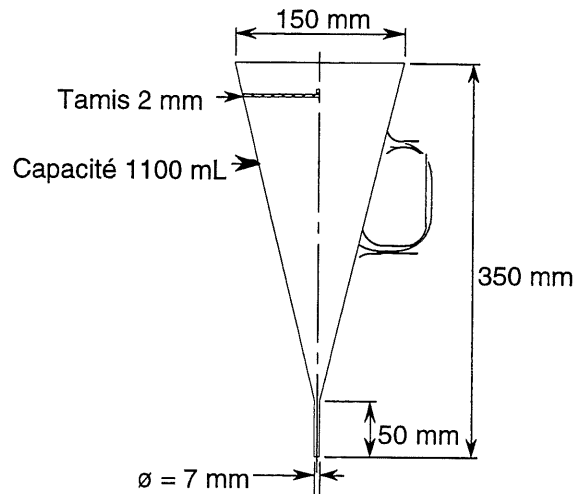


Figure 5.20 - Cône Marsh

Ciment à faible teneur en C_3A - Superplastifiants PNS et PAE

La figure 5.21 présente les temps d'écoulement à 10 minutes obtenus avec le ciment à faible teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE. On constate que le mode différé (mode S2) permet d'obtenir les meilleurs temps d'écoulement avec les deux superplastifiants. En mode S2, le temps d'écoulement est identique avec les deux superplastifiants alors que, en mode S1, il est plus court avec le superplastifiant PNS.

Les temps d'écoulement à 60 minutes obtenus avec le ciment à faible teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE sont présentés à la figure 5.22. En mode différé, le temps d'écoulement est plus court avec le superplastifiant PNS. Par contre, avec le superplastifiant PAE, le temps d'écoulement est identique avec les deux modes d'introduction. La perte de fluidité entre 10 et 60 minutes est importante lorsque le superplastifiant PAE est introduit en mode différé, ce qui n'est pas le cas avec le superplastifiant PNS.

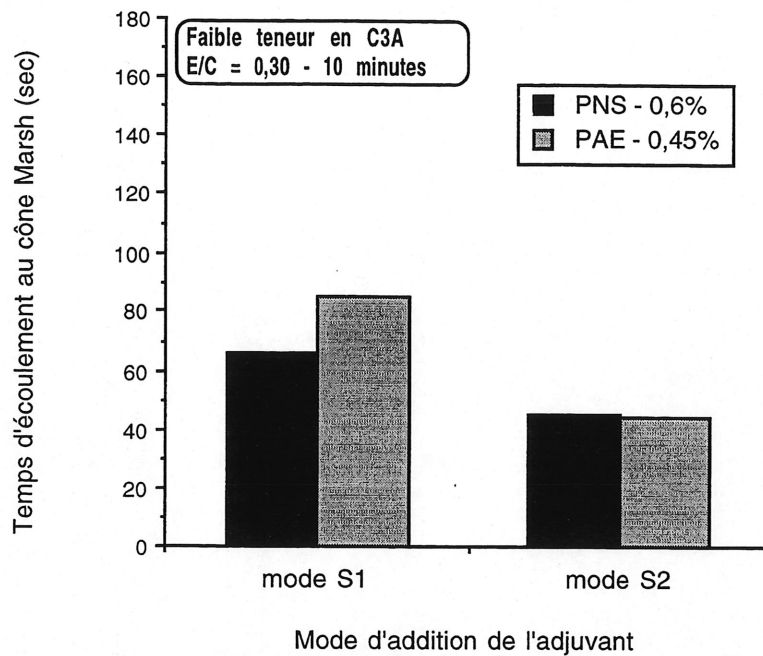


Figure 5.21 - Écoulement au cône Marsh à 10 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A

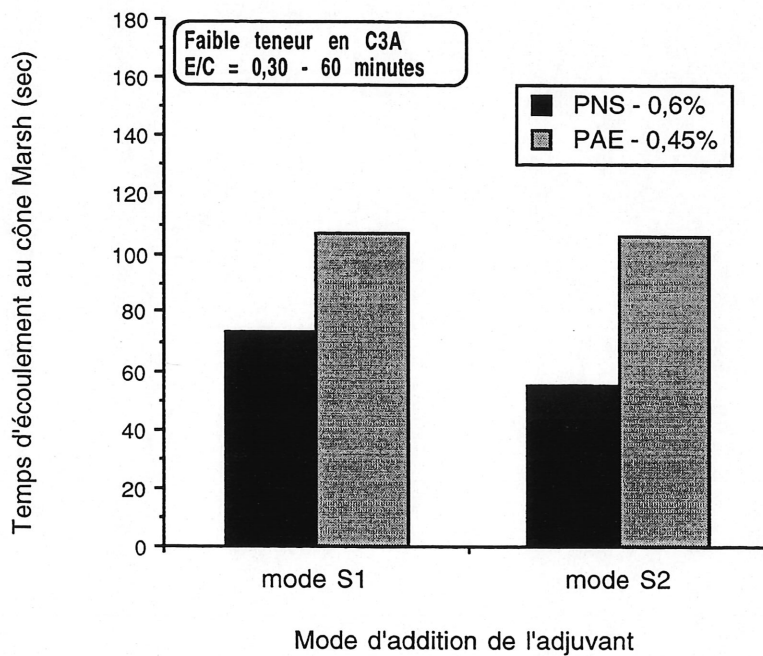


Figure 5.22 - Écoulement au cône Marsh à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A

Ciment à forte teneur en C_3A - Superplastifiants PNS et PAE

La figure 5.23 présente les temps d'écoulement à 10 minutes obtenus avec le ciment à forte teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE. On remarque une différence importante aussi bien pour le superplastifiant PNS que pour le superplastifiant PAE entre les deux modes d'introduction. La fluidité est nettement meilleure en mode S2.

La présence du réducteur d'eau HC avec le superplastifiant PNS en mode S1 n'améliore pas la fluidité de la pâte alors que sur béton, on a obtenu une amélioration de l'affaissement à 10 minutes. Il faut noter que la combinaison réducteur d'eau HC-1 et superplastifiant PNS a été évaluée en mode S1 seulement.

Par rapport aux résultats obtenus avec le superplastifiant PNS, le temps d'écoulement est plus long avec le superplastifiant PAE. En mode S1, le ciment de la série 2 avec le superplastifiant PNS donne un meilleur temps d'écoulement que celui de la série 1. Par contre, en mode S2, on ne note aucune différence.

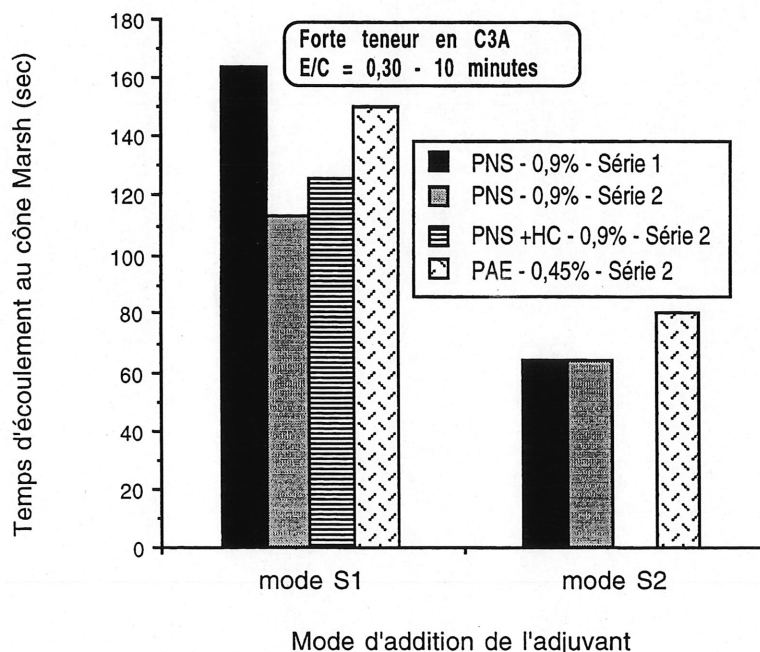


Figure 5.23 - Écoulement au cône Marsh à 10 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C_3A

Les temps d'écoulement à 60 minutes obtenus avec le ciment à forte teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE sont présentés à la figure 5.24. Aucun écoulement n'a pu être enregistré en mode S1 avec les deux superplastifiants à l'exception de la combinaison réducteur d'eau HC et superplastifiant PNS. En mode S2, on a mesuré un écoulement avec les deux superplastifiants. Il est à noter que le temps d'écoulement en mode différé est plus court avec le superplastifiant PNS et la perte de fluidité est moins importante que celle obtenue avec le superplastifiant PAE. Ce même résultat a été obtenu avec le ciment à faible teneur en C_3A .

Il est intéressant de voir que la perte de fluidité est très faible (environ 10%) en mode S1 pour la combinaison réducteur d'eau HC - superplastifiant PNS. Ce résultat confirme le maintien de l'affaissement obtenu sur béton pour la même combinaison.

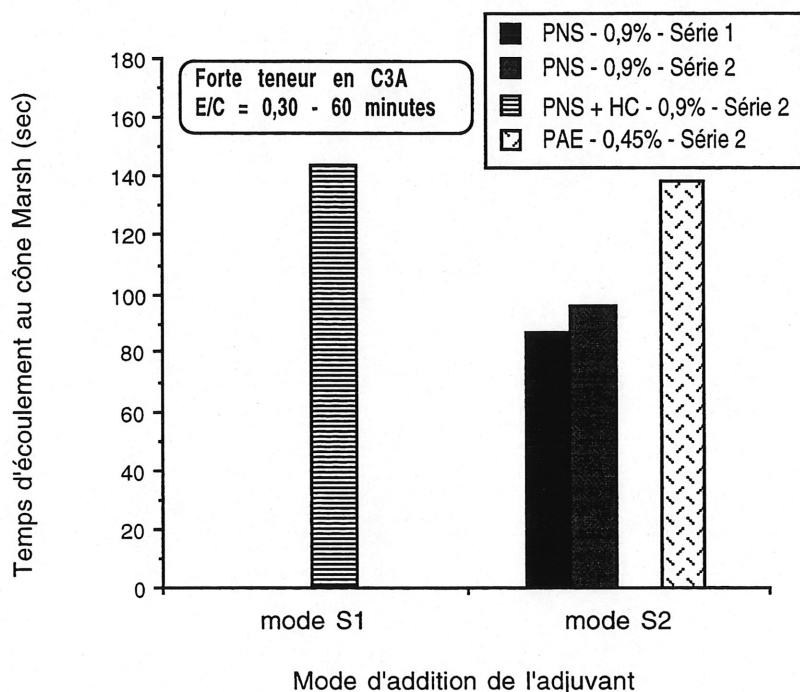


Figure 5.24 - Écoulement au cône Marsh à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C_3A

La fluidité de la pâte est meilleure lorsque les deux superplastifiants PNS et PAE sont ajoutés en mode différé, surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A . Cependant, en mode différé, la perte de fluidité est plus importante avec le superplastifiant PAE.

L'ajout du réducteur d'eau HC permet de conserver la fluidité dans le temps lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode S1.

L'essai au cône Marsh a permis de constater l'influence bénéfique de l'ajout différé du superplastifiant sur la fluidité de la pâte. Cet essai amplifie la différence entre les deux superplastifiants PNS et PAE par rapport à l'essai d'affaissement sur béton.

Ciment à faible teneur en C_3A - Réducteurs d'eau CG et LM

La figure 5.25 présente les temps d'écoulement à 10 minutes obtenus avec le ciment à faible teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM. La pâte fabriquée avec le réducteur d'eau CG est plus fluide en mode différé. Pour le réducteur d'eau de moyenne portée LM, la fluidité est la même pour les deux modes d'introduction.

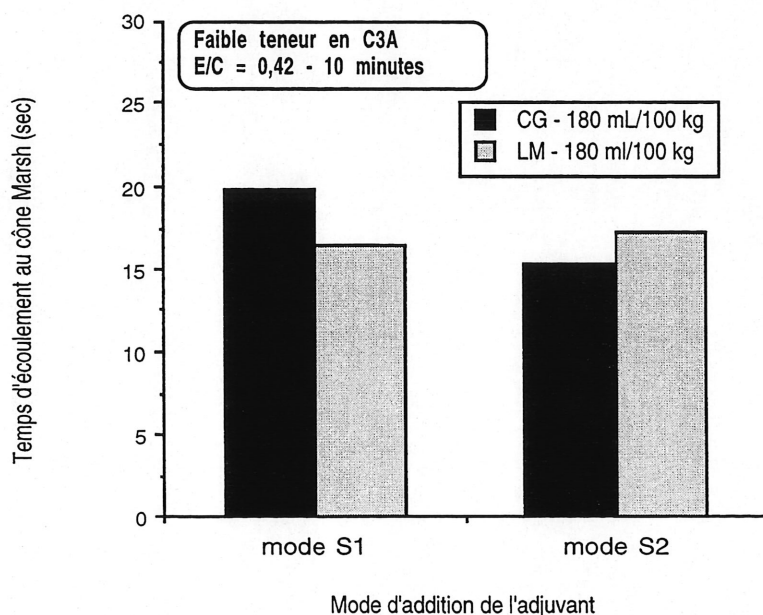


Figure 5.25 - Écoulement au cône Marsh à 10 minutes avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à faible teneur en C_3A

À 60 minutes (Fig. 5.26), la fluidité est légèrement supérieure en mode différé avec le réducteur d'eau CG. Par contre, le réducteur d'eau de portée moyenne LM semble être moins performant en mode S2.

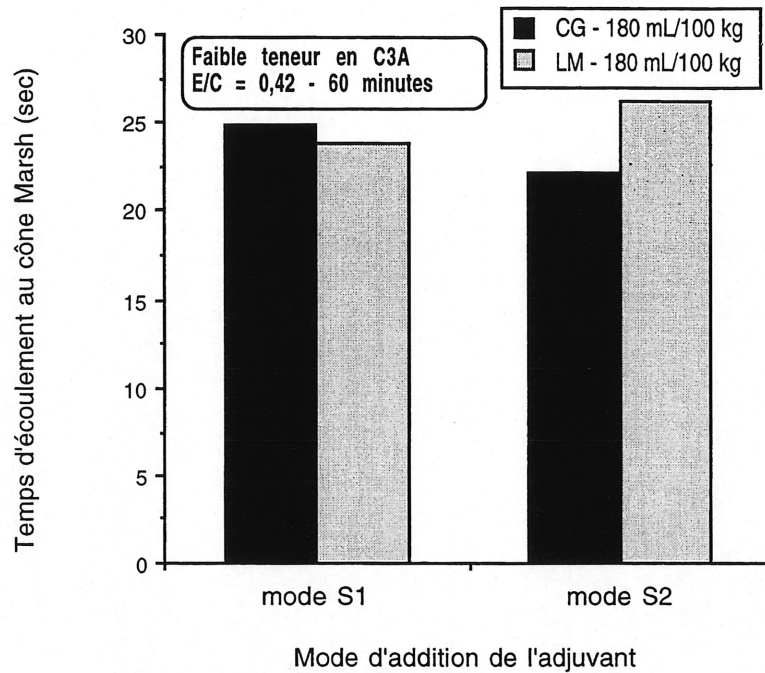


Figure 5.26 - Écoulement au cône Marsh à 60 minutes avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à faible teneur en C₃A

Ciment à forte teneur en C₃A - Réducteurs d'eau CG et LM

La figure 5.27 présente les temps d'écoulement à 10 minutes obtenus avec le ciment à forte teneur en C₃A et les réducteurs d'eau CG et LM. On remarque que les temps d'écoulement sont élevés et que, avec le réducteur d'eau LM, il a été impossible d'enregistrer un temps d'écoulement. En mode différé, le réducteur d'eau CG donne un meilleur résultat. L'écoulement est nul après 60 minutes avec les deux réducteurs d'eau (figure 5.28).

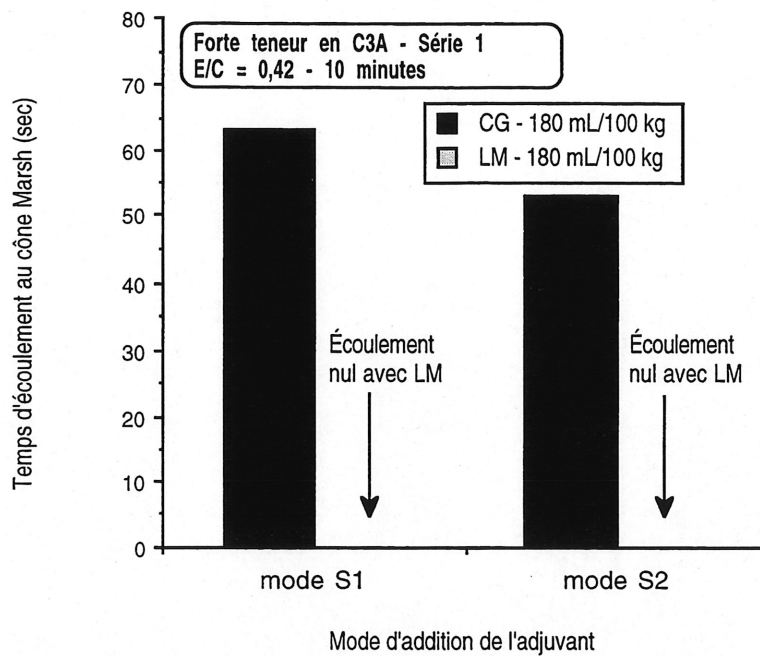


Figure 5.27 - Écoulement au cône Marsh à 10 minutes avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à forte teneur en C_3A

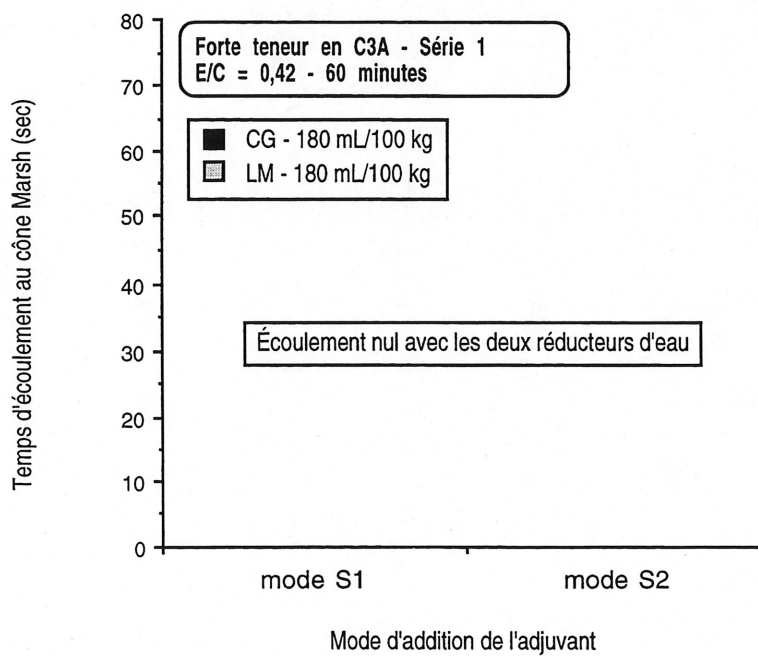


Figure 5.28 - Écoulement au cône Marsh à 60 minutes avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à forte teneur en C_3A

Pour le réducteur d'eau ordinaire CG, l'essai au cône Marsh a permis de constater l'influence bénéfique de l'ajout différé sur la fluidité surtout à 10 minutes, ce qui confirme les résultats d'affaissement obtenus sur béton.

Avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM, l'ajout différé ne semble pas donner de meilleurs résultats avec le ciment à faible teneur en C_3A . Avec le ciment à forte teneur en C_3A , la fluidité est nulle. Ces résultats ne correspondent pas à ceux obtenus sur béton. Il faut noter que les dosages en réducteur d'eau LM étaient supérieurs sur béton.

Il semble donc que le réducteur d'eau ordinaire CG soit plus performant à faible dosage que le réducteur d'eau de portée moyenne LM.

5.2.1.2 Essai au viscosimètre à cylindres coaxiaux

Le principe de cet essai consiste à obliger la pâte de ciment à s'écouler dans l'espace annulaire compris entre deux cylindres coaxiaux en imprimant au cylindre intérieur une vitesse de rotation constante; la connaissance de la vitesse et du moment résistant sur l'axe du cylindre mobile permet de relier le taux de cisaillement (ε) ou gradient de vitesse à la contrainte de cisaillement (τ). En changeant la vitesse de rotation, on obtient plusieurs points sur la courbe d'écoulement caractéristique du fluide. La courbe caractéristique d'un fluide peut présenter des formes variées (Fig. 5.29). Lorsque, pour un fluide donné, la viscosité reste constante quel que soit le taux de cisaillement appliqué, on dit que ce fluide a un comportement newtonien et la courbe d'écoulement est une droite. La viscosité (η) est donnée par la relation:

$$\eta = \tau / \varepsilon$$

où τ est la contrainte de cisaillement et ε est le taux de cisaillement ou gradient de vitesse.

Les suspensions de ciment ne sont pas des fluides newtoniens. Généralement, il faut dépasser une certaine valeur de la contrainte de cisaillement avant que la suspension ne commence à s'écouler. Dans ce cas, le comportement est viscoplastique ou binghamien. La viscosité (η) est alors égale à:

$$\eta = (\tau - \tau_0) / \dot{\epsilon}$$

ou τ_0 est le seuil de cisaillement ou seuil de plasticité. Ce comportement peut être épaississant s'il présente une concavité dirigée vers l'axe des contraintes.

Les superplastifiants ont pour effet de diminuer considérablement le seuil de cisaillement et de diminuer la viscosité apparente. Dans ce cas, l'écoulement se produit dès que l'on applique une contrainte de cisaillement, si faible soit-elle. Souvent, la courbe présente une concavité dirigée vers l'axe des vitesses de déformation; on dit que le corps est fluidifiant. Dans le cas contraire, il est épaississant; on dit alors que ces suspensions sont visqueuses ou pseudoplastiques.

En analysant les résultats obtenus à partir des courbes contraintes de cisaillement en fonction du gradient de vitesse, on constate que toutes les suspensions étudiées dans le cadre de ce programme de recherche présentent un comportement pseudoplastique fluidifiant. La concavité vers l'axe des gradients de vitesse est plus importante avec les réducteurs d'eau et le ciment à forte teneur en C₃A. Il a donc été décidé de présenter les résultats, non pas en fonction de la contrainte de cisaillement, mais plutôt en fonction de la viscosité apparente.

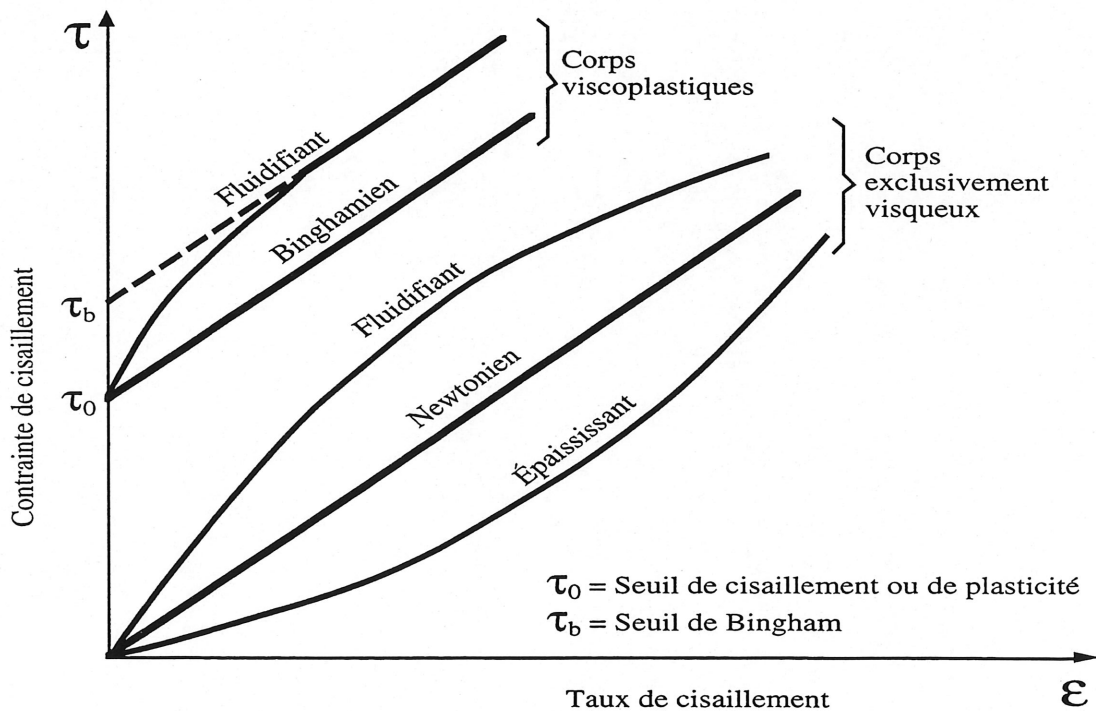


Figure 5.29 - Courbes rhéologiques

Superplastifiant PNS

La figure 5.30 présente les viscosités apparentes à 10 minutes obtenues avec le superplastifiant PNS et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1). Pour le ciment à faible teneur en C_3A , les viscosités apparentes sont les mêmes avec les deux modes d'introduction du superplastifiant PNS quel que soit le taux de cisaillement. Par contre, avec le ciment à forte teneur en C_3A de la série 1, la viscosité est environ deux fois plus faible en mode différé. On constate même que, en mode S1, la viscosité diminue légèrement lorsque le gradient de vitesse augmente, alors que, en mode différé, elle demeure constante. En mode S1, on peut penser qu'il y a eu formation de produits d'hydratation dont les liaisons se brisent avec l'augmentation du taux de cisaillement.

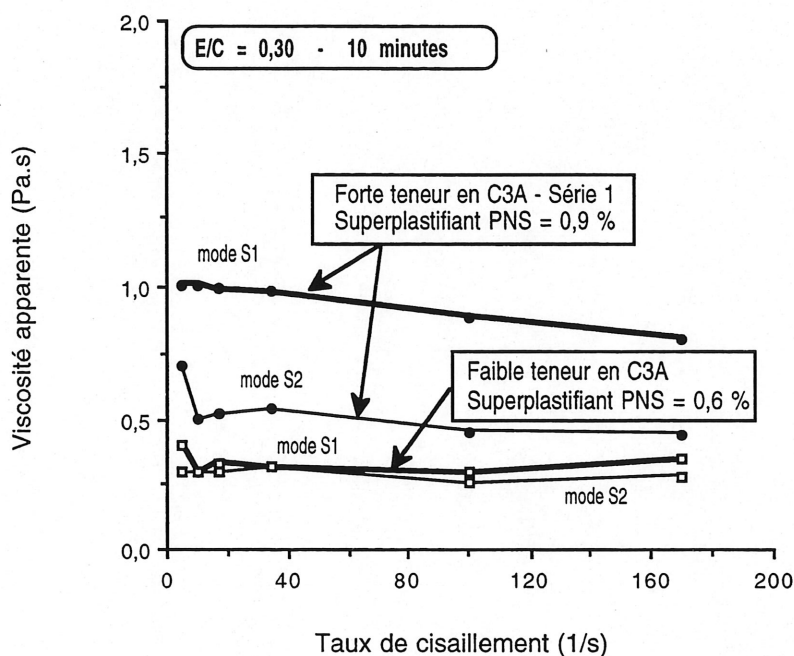


Figure 5.30 -Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1)

La figure 5.31 présente les viscosités apparentes à 60 minutes obtenues avec le superplastifiant PNS et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1). La viscosité apparente est plus faible lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode différé surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A . De plus, avec le ciment à forte teneur en C_3A , la viscosité en mode S1 diminue significativement lorsque le taux de

cisaillement augmente (comportement fluidifiant) alors que, en mode différé, elle demeure quasi constante. En mode S1, on pense que certains produits d'hydratation déjà formés à 10 minutes continuent à se former jusqu'à 60 minutes et leurs liaisons se brisent avec l'augmentation du taux de cisaillement. Si ces produits se forment en mode S2, ils doivent présenter une structure différente de celles des produits formés en mode S1 dont la structure est moins gênante pour la rhéologie.

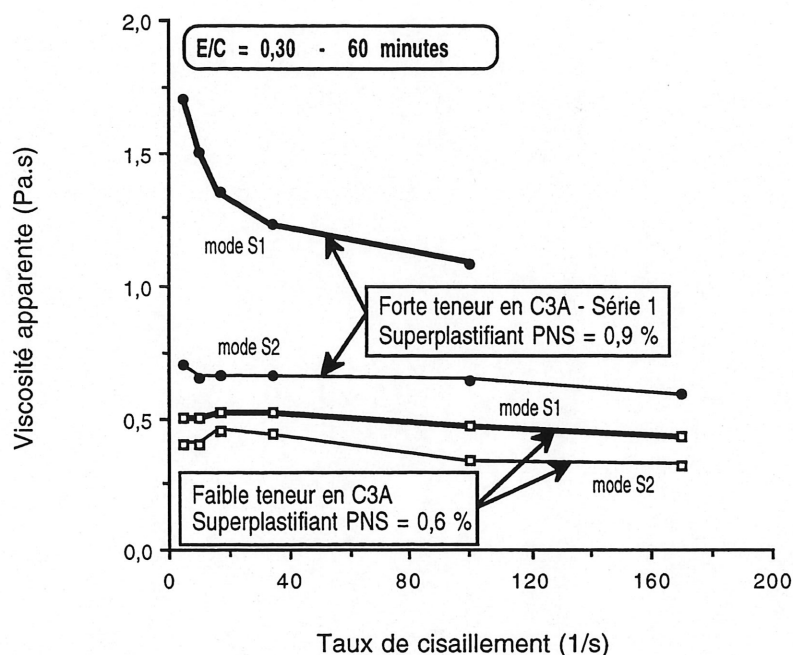


Figure 5.31 -Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et les ciments à faible et à forte teneur en C₃A (série 1)

Les viscosités apparentes à 10 minutes et à 60 minutes pour les pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C₃A (série 2) sont présentées aux figures 5.32 et 5.33. Comme pour le ciment à forte teneur en C₃A de la série 1, on note une amélioration évidente de la viscosité lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode différé.

L'ajout du réducteur d'eau HC améliore la viscosité entre 10 et 60 minutes lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode S1. Ce résultat confirme ceux obtenus avec l'essai d'affaissement sur béton ainsi qu'avec l'essai au cône Marsh sur pâte.

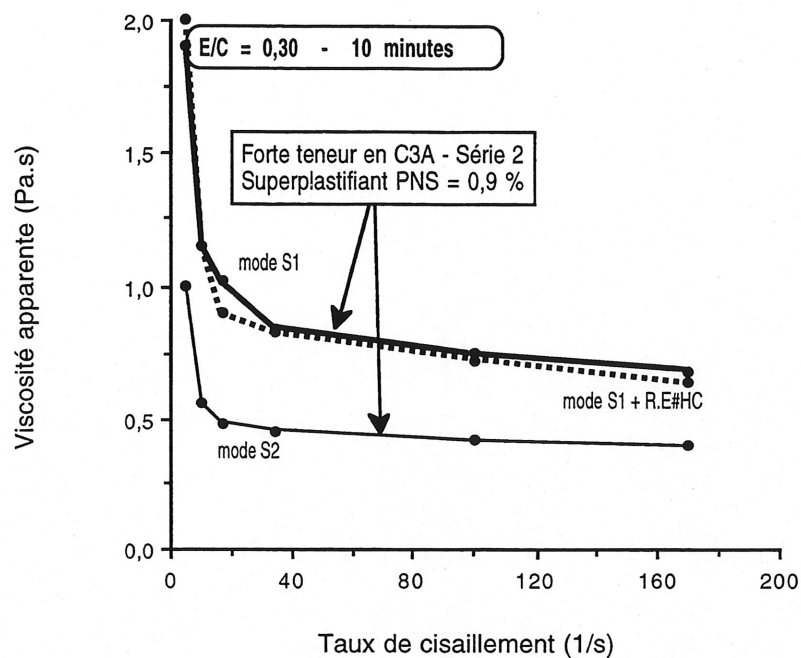


Figure 5.32 -Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C_3A (série 2)

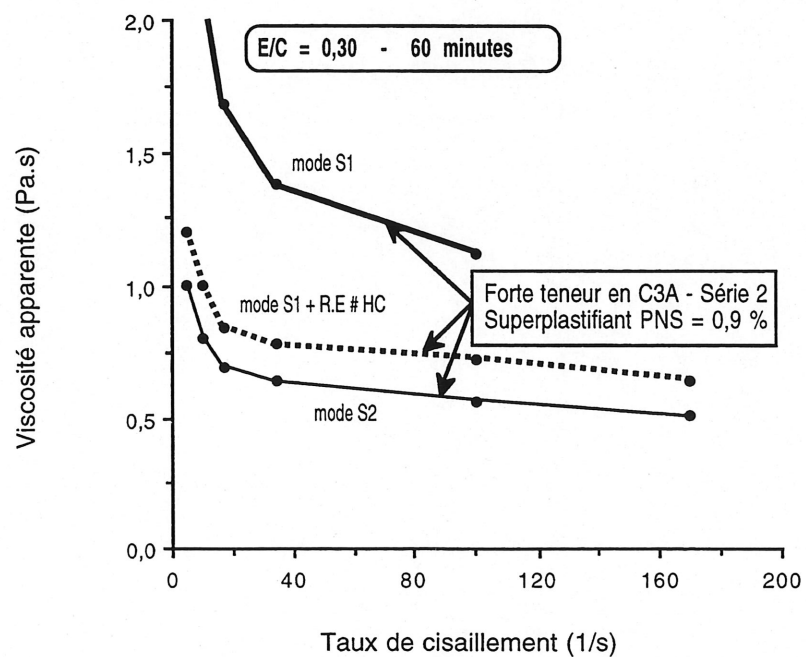


Figure 5.33 - Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C_3A (série 2)

Superplastifiant PAE

La figure 5.34 présente les viscosités apparentes à 10 minutes obtenues avec le superplastifiant PAE et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 2). Pour le ciment à faible teneur en C_3A , la viscosité apparente est presque la même dans le cas des deux modes d'introduction du superplastifiant PAE, quel que soit le taux de cisaillement. Par contre, avec le ciment à forte teneur en C_3A de la série 2, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement et la différence est moins importante entre les deux modes d'addition du superplastifiant pour les faibles taux de cisaillement.

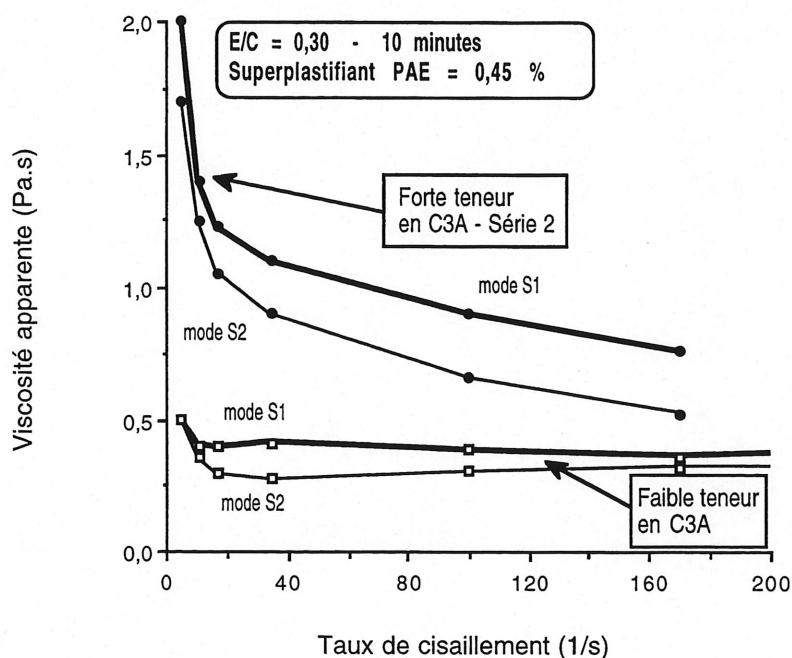


Figure 5.34 -Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PAE et les ciments à faible et à forte teneur en C_3A (série 2)

À la figure 5.35, on peut voir les viscosités apparentes à 60 minutes obtenues avec le superplastifiant PAE et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 2). Pour les faibles taux de cisaillement (inférieur à 40 s^{-1}) la pâte est, cette fois-ci, plus visqueuse lorsque le superplastifiant PAE est ajouté en mode différé. De plus, la perte de maniabilité est plus importante entre 10 et 60 minutes avec les deux ciments étudiés. La même constatation a été faite avec l'essai au cône Marsh (section 5.2.2a).

Avec les taux de cisaillement faibles, on note une plus grande diminution de la viscosité en mode différé, surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A

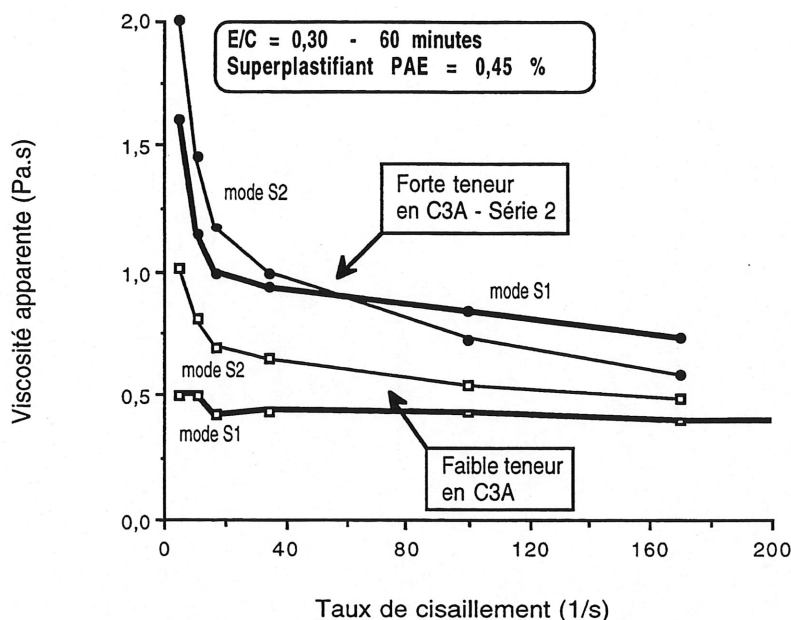


Figure 5.35 -Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PAE et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 2)

L'ajout en mode différé du superplastifiant PNS diminue remarquablement la viscosité des pâtes fabriquées avec le ciment à forte teneur en C_3A . Par contre, le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'a pas d'effet significatif sur la viscosité des pâtes fabriquées avec le ciment à faible teneur en C_3A . L'ajout du réducteur d'eau HC améliore la viscosité entre 10 et 60 minutes lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode S1 avec le ciment à forte teneur en C_3A de la série 2.

Le mode d'introduction du superplastifiant PAE a peu d'effet sur la viscosité des pâtes même avec le ciment à forte teneur en C_3A . On note même à 60 minutes des pertes de maniabilité plus importantes lorsque le superplastifiant PAE est ajouté en mode différé.

Réducteurs d'eau CG et LM

Les figures 5.36 et 5.37 présentent respectivement les viscosités apparentes à 10 et à 60 minutes obtenues avec le réducteur d'eau ordinaire CG et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1). La viscosité n'est pas constante et diminue

avec l'augmentation du taux de cisaillement. Le mode d'introduction n'affecte presque pas la valeur de la viscosité même si, avec le ciment à forte teneur en C_3A , les viscosités à 10 minutes sont légèrement plus faibles en mode différé.

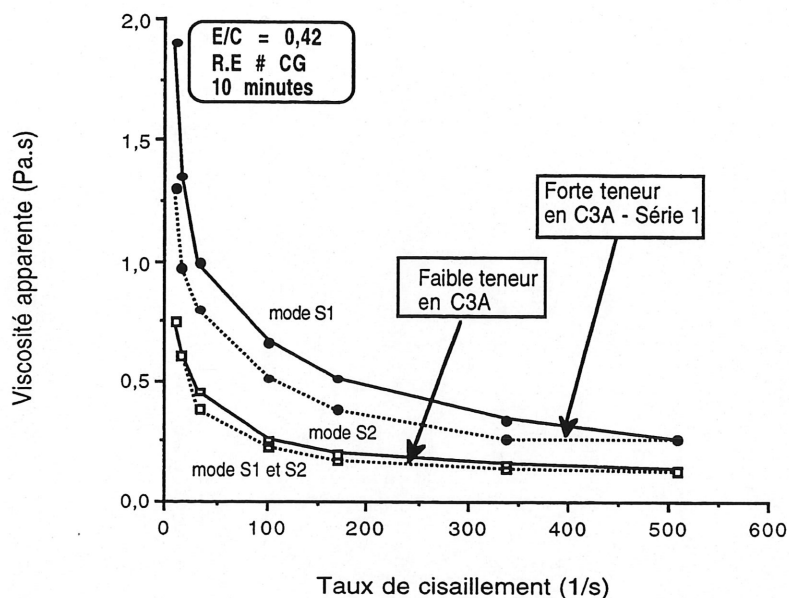


Figure 5.36 - Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau ordinaire CG et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1)

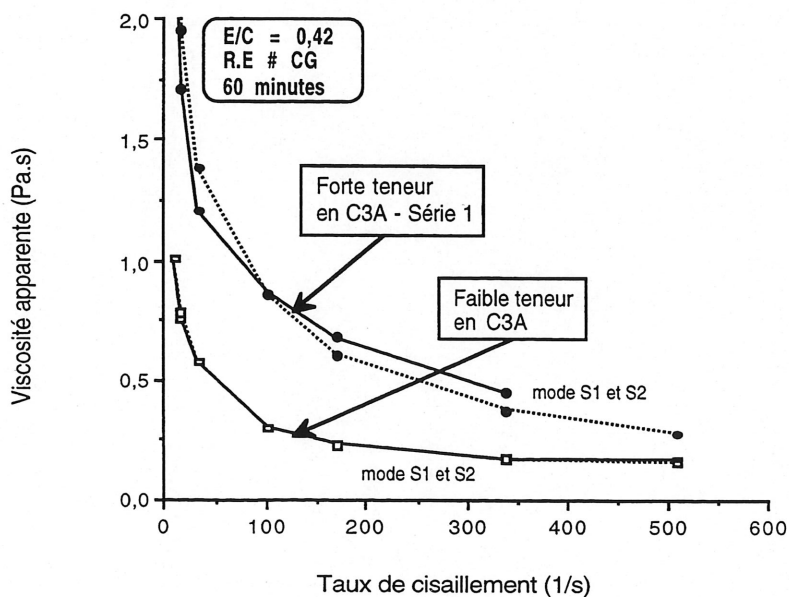


Figure 5.37 - Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau ordinaire CG et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1)

Les viscosités apparentes à 10 et à 60 minutes obtenues avec le réducteur d'eau de moyenne portée LM et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1) sont présentées aux figures 5.38 et 5.39. Dans ce cas aussi, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement. Cependant, avec le ciment à forte teneur en C_3A , la viscosité augmente plus vite après 60 minutes lorsque le réducteur d'eau LM est ajouté en mode différé. Ce même résultat a été obtenu avec le superplastifiant PAE (figure 5.35). Ce résultat s'explique par le fait que, en mode différé, on obtient à 10 minutes une meilleure dispersion, donc une meilleure hydratation des grains de ciment. En hydratant mieux les grains de ciment, on consomme plus d'eau et d'adjuvant, ce qui provoque un raidissement normal de la pâte.

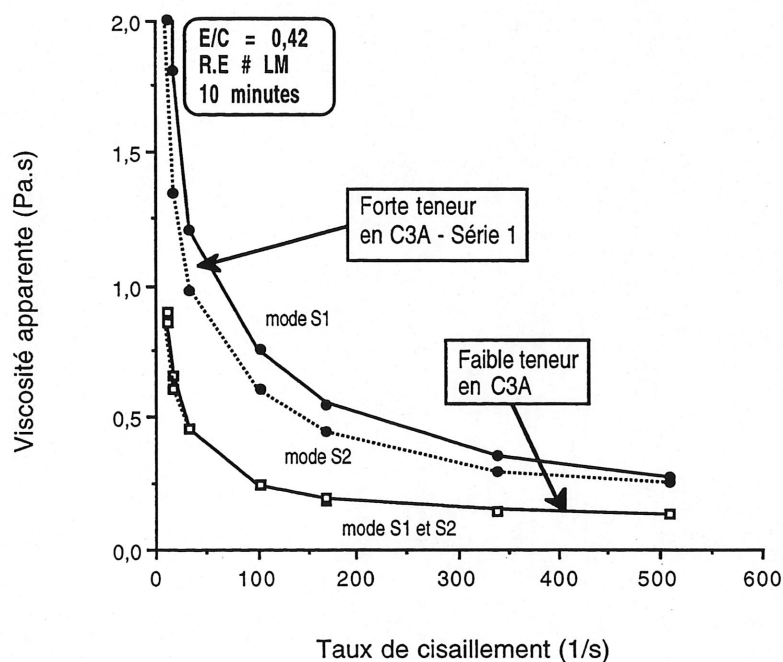


Figure 5.38 - Viscosité apparente à 10 minutes des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1)

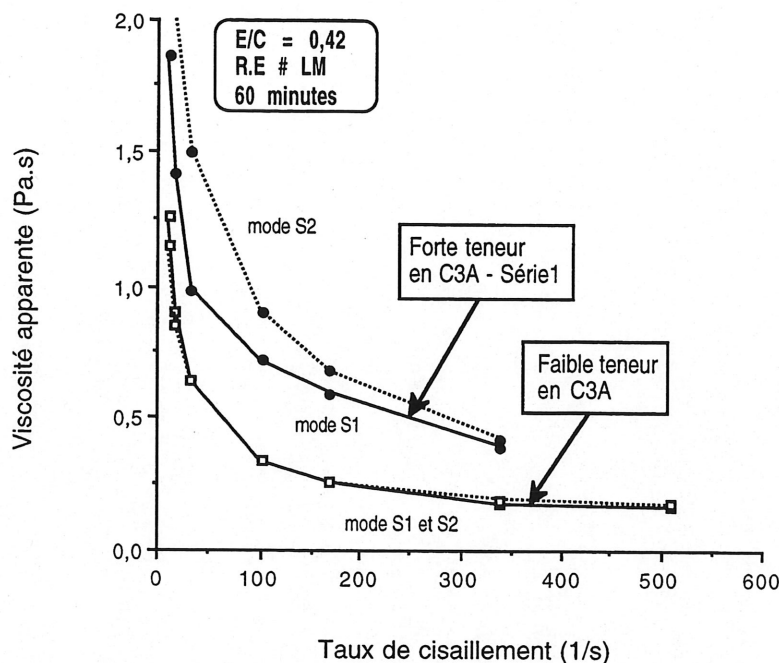


Figure 5.39 - Viscosité apparente à 60 minutes des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1)

L'ajout différé des réducteurs d'eau CG et LM améliore sensiblement la viscosité des pâtes à 10 minutes avec le ciment à forte teneur en C_3A alors qu'aucune différence n'est notée avec le ciment à faible teneur en C_3A .

Il semble que l'augmentation de la viscosité dans le temps soit plus importante avec le ciment à forte teneur en C_3A lorsque le réducteur d'eau est ajouté en mode différés surtout pour le réducteur d'eau de moyenne portée LM.

5.2.1.3 Calorimétrie

La montée en température des différentes pâtes a été mesurée pendant les 24 premières heures d'hydratation à l'aide du calorimètre quasi adiabatique présenté à la figure 5.40 [33]. La pâte est coulée dans une bouteille de polyéthylène qui est elle-même déposée dans un vase de Dewar immergé dans de l'eau. L'ensemble est entouré d'une jaquette dont la température suit celle de la pâte pour qu'il n'y ait aucun échange de chaleur entre le vase Dewar et son environnement. Ainsi, la température

mesurée correspond à celle lors de l'hydratation du ciment. L'acquisition des données se fait à l'aide d'un ordinateur toutes les minutes pendant 24 heures.

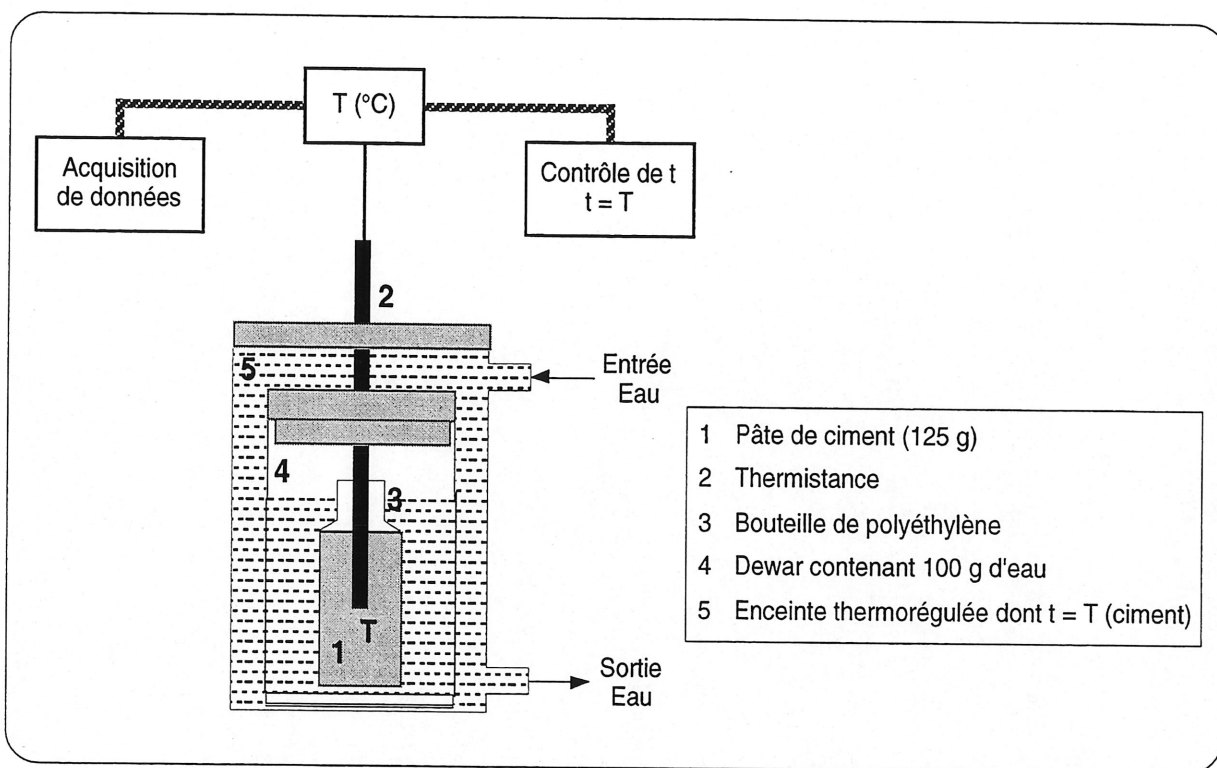


Figure 5.40 - Schéma du calorimètre utilisé pour les pâtes [33]

Superplastifiant PNS

Les thermogrammes des pâtes confectionnées avec le superplastifiant PNS et le ciment à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1) sont présentés à la figure 5.41. Pour le ciment à faible teneur en C_3A , la courbe de montée en température est la même quel que soit le mode d'introduction de l'adjuvant. Avec le ciment à forte teneur en C_3A , on note un léger déplacement de la courbe vers la droite, ce qui correspond à un retard de prise lorsque l'adjuvant est ajouté en différé. Il faut remarquer que ce n'est pas la période dormante qui est prolongée, mais plutôt le réchauffement qui est plus lent avant 12 heures. Cependant, après 24 heures, les deux courbes se rejoignent.

La figure 5.42 présente les thermogrammes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C_3A des séries 1 et 2. Sur cette figure, on voit aussi la montée en température pour la pâte faite avec le réducteur

d'eau HC et le superplastifiant PNS ajoutés en mode S1 avec le ciment à forte teneur en C₃A de la série 2.

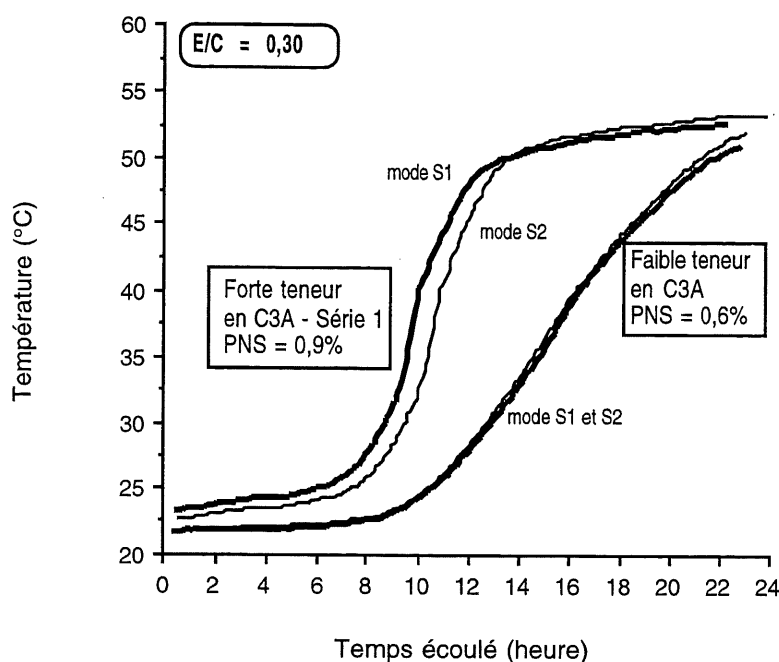


Figure 5.41- Montée en température des pâtes confectionnées avec les ciments à faible et à forts teneurs en C₃A (série 1) et le superplastifiant PNS

On constate que le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'affecte pas la montée en température des pâtes confectionnées avec le ciment de la série 2 et que ce dernier chauffe légèrement moins que celui de la série 1 à la fin de la période dormante. Il faut rappeler que, avec les essais rhéologiques, le ciment de la série 2 avait un meilleur comportement sur pâte que celui de la série 1. Par contre l'essai d'affaissement sur béton n'a pas montré de façon évidente cette différence.

L'ajout du réducteur d'eau HC provoque un retard excessif lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode S1 (figure 5.42). La même constatation a pu être faite sur béton avec l'essai de temps de prise et de montée en température. Ce retard de prise affecte considérablement la résistance à la compression à jeune âge.

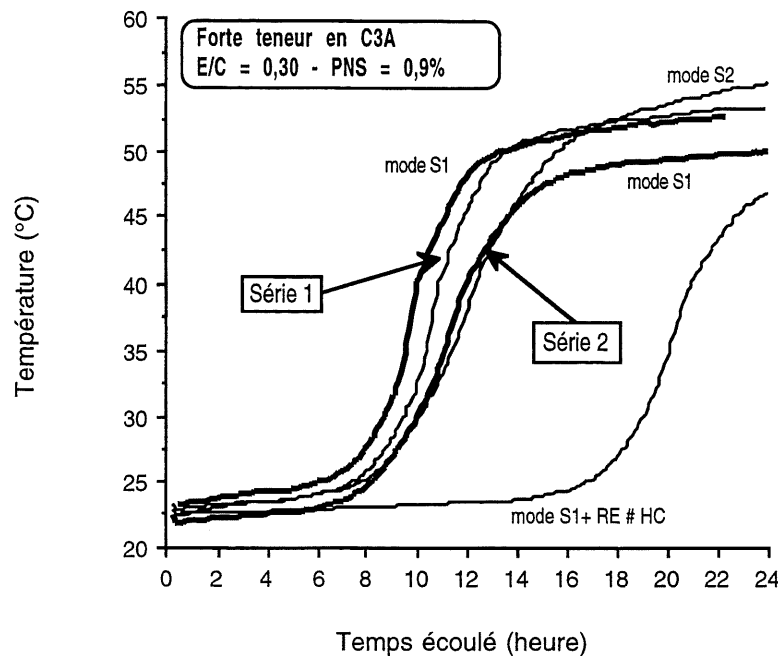


Figure 5.42 - Montée en température des pâtes confectionnées avec le ciment à forte teneur en C_3A (série 1 et 2) et le superplastifiant PNS

Superplastifiant PAE

La figure 5.43 présente les thermogrammes des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PAE et les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 2). Avec le ciment à faible teneur en C_3A , la montée en température est la même avec les deux modes d'introduction du superplastifiant PAE. Pour le ciment à forte teneur en C_3A , on remarque à la fin de la période dormante un réchauffement un peu plus rapide lorsque le superplastifiant PAE est ajouté en mode différé. Par contre, après 24 heures, la température de la pâte est identique avec les deux modes d'introduction du superplastifiant.

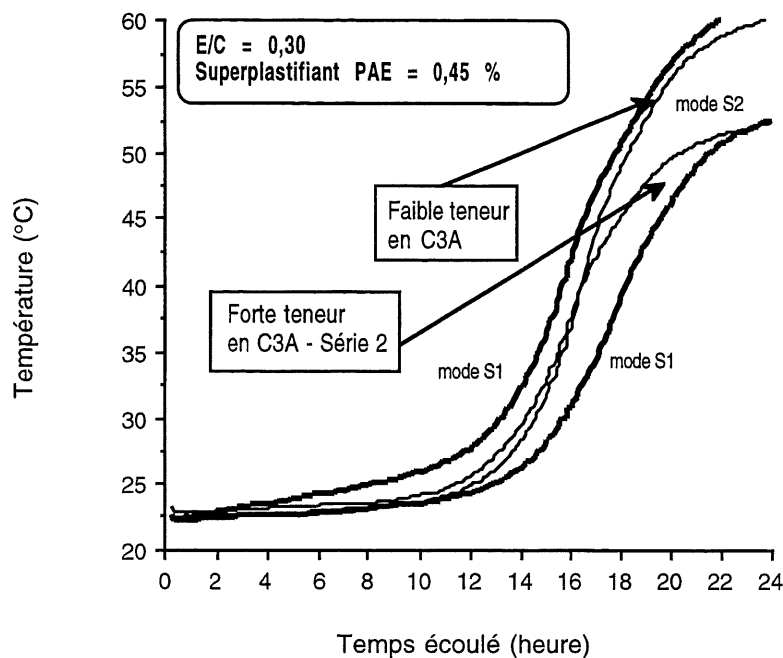


Figure 5.43 - Montée en température des pâtes confectionnées avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 2) et le superplastifiant PAE

Le mode d'introduction des superplastifiants PNS et PAE n'affecte pas la courbe de montée en température des pâtes fabriquées avec le ciment à faible et à forte teneurs en C_3A .

Par contre, le superplastifiant PAE prolonge significativement la période dormante de même que l'ajout d'un réducteur d'eau avec le superplastifiant PNS.

Réducteur d'eau ordinaire CG

La figure 5.44 présente les thermogrammes obtenus avec le réducteur d'eau CG et les deux ciments à faible et à forte teneurs en C_3A de la série 1. L'ajout différé de l'adjuvant entraîne un retard de prise avec les deux ciments. Ce retard est très important avec le ciment à faible teneur en C_3A . Il faut souligner que les thermogrammes relevés sur béton n'ont pas montré une différence aussi importante du mode d'introduction du réducteur d'eau CG.

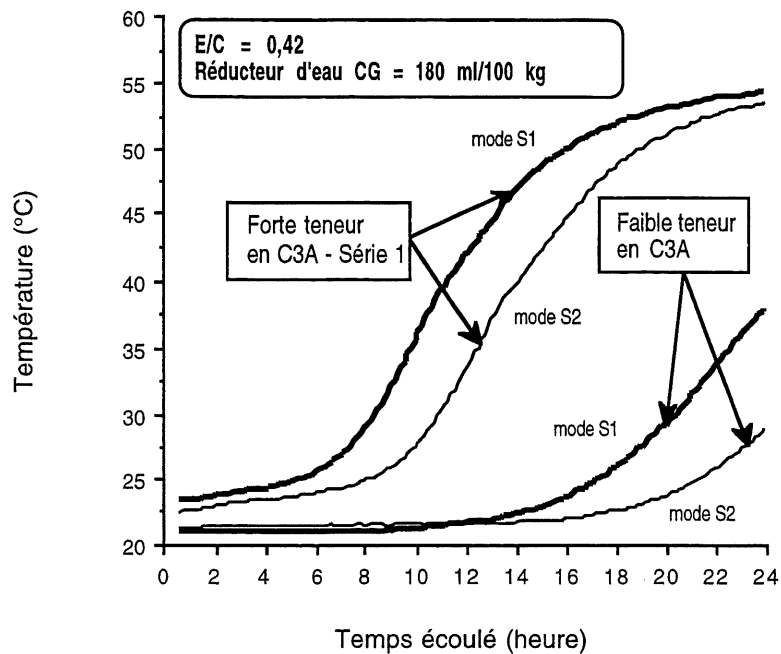


Figure 5.44- Montée en température des pâtes confectionnées avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A (série 1) et le réducteur d'eau ordinaire CG

Réducteur d'eau de portée moyenne LM

Les thermogrammes obtenus avec le réducteur d'eau LM et les deux ciments à faible et à forte teneurs en C_3A de la série 1 sont présentés à la figure 5.45. Le mode d'introduction du réducteur d'eau LM n'affecte presque pas l'allure des thermogrammes. On note une période dormante assez courte comparativement à celle obtenue avec le réducteur d'eau CG. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur bétons.

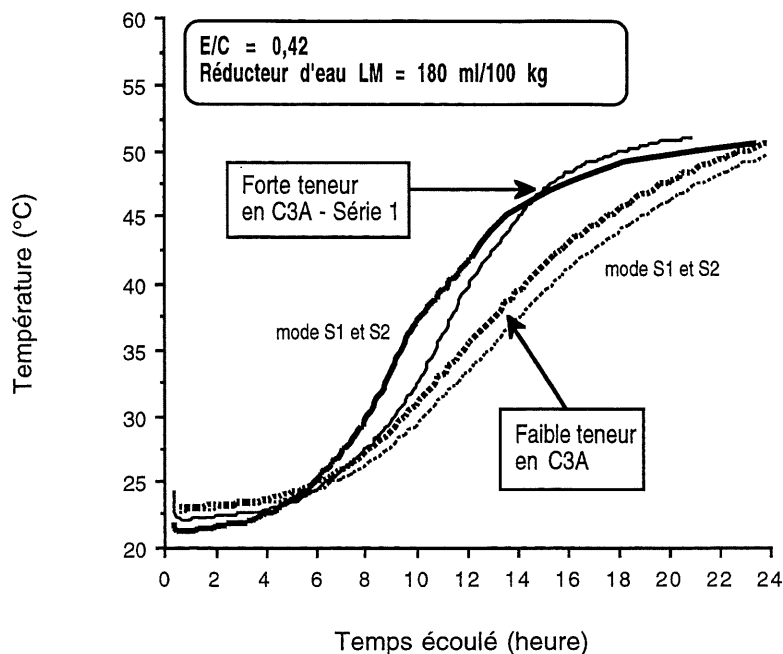


Figure 5.45 - Montée en température des pâtes confectionnées avec les ciments à faible et à forte teneurs en C₃A (série 2) et le réducteur d'eau de portée moyenne LM

L'ajout différé du réducteur d'eau ordinaire CG entraîne un retard de prise avec les deux ciments de la série 1. Ce retard est plus important avec le ciment à faible teneur en C₃A.

Le mode d'introduction du réducteur d'eau de moyenne portée LM n'affecte presque pas l'allure des thermogrammes. On note une période dormante assez courte comparativement à celle obtenue avec le réducteur d'eau CG.

5.2.1.4 Résistance à la compression

La résistance à la compression a été mesurée à 28 jours sur des cubes de 50 mm d'arête selon la procédure de la norme ASTM C109. À partir de la pâte qui a servi aux essais rhéologiques, on a préparé un mortier en y ajoutant du sable normalisé d'Ottawa (grade C109) avec un rapport sable/ciment de 2 pour les mortiers à haute performance de rapport E/C égal à 0,30, et de 2,5 pour les mortiers ordinaires de rapport E/C égal à 0,42.

La figure 5.46 présente les résistances à 28 jours pour les 4 adjuvants avec le ciment à faible teneur en C_3A . Avec les superplastifiants PNS et PAE, la résistance est légèrement supérieure (environ 6%) lorsque l'adjuvant est introduit en mode différé. Il est à noter que le dosage en PAE était de 0,3% plutôt que de 0,45% pour ces mortiers. À ce dosage, le retard de prise est beaucoup moins important, mais la pâte est très visqueuse (résultats non présentés). Avec les deux réducteurs d'eau CG et LM, on ne note aucune différence.

Les résistances à 28 jours pour les 4 adjuvants avec le ciment à forte teneur en C_3A sont présentées à la figure 5.47. La résistance est légèrement supérieure en mode différé avec le superplastifiant PNS. On ne remarque aucune différence significative avec les trois autres adjuvants.

Les mortiers fabriqués avec le superplastifiant PAE atteignent des résistances à la compression à 28 jours supérieures à celles obtenues sur les mortiers fabriqués avec le superplastifiant PNS. Le même résultat a été obtenu sur béton.

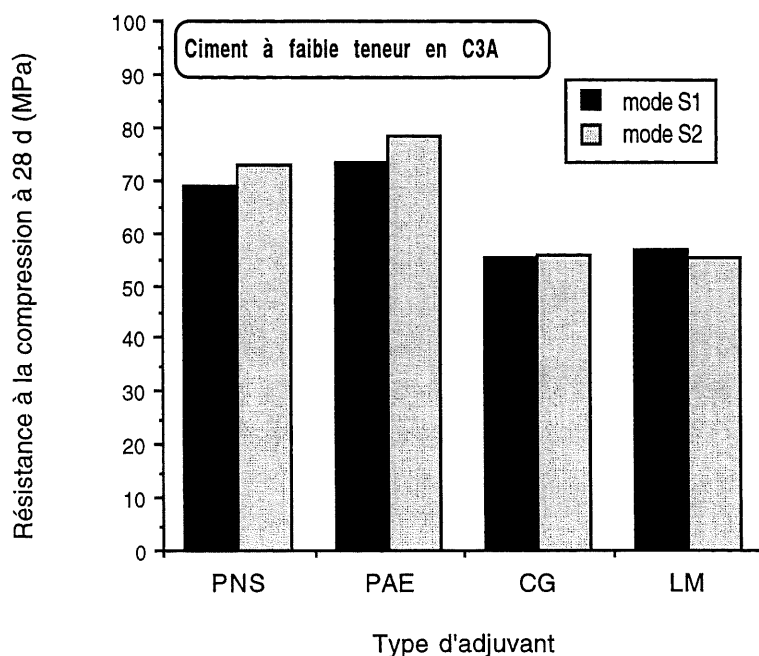


Figure 5.46 - Résistance à la compression à 28 jours des mortiers fabriqués avec le ciment à faible teneur en C_3A

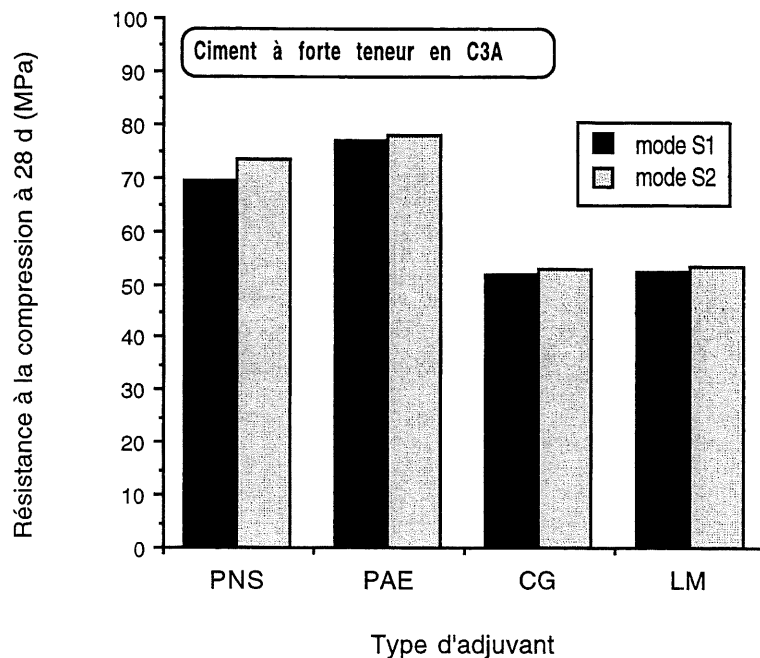


Figure 5.47 - Résistance à la compression à 28 jours des mortiers fabriqués avec le ciment à forte teneur en C_3A

Les mortiers fabriqués avec les deux superplastifiants PNS et PAE atteignent des résistances à la compression à 28 jours légèrement supérieures lorsque le superplastifiant est ajouté en mode différé à l'exception de la combinaison superplastifiant PAE/ciment à forte teneur en C_3A . On ne note aucune différence avec les réducteurs d'eau.

Les mortiers fabriqués avec le superplastifiant PAE atteignent des résistances à la compression à 28 jours supérieures à celles obtenues avec les mortiers fabriqués avec le superplastifiant PNS.

5.2.1.5 Porosité au mercure

L'essai de porosité au mercure permet de connaître l'état de la porosité des mortiers en fonction du mode d'introduction de l'adjuvant. Pour procéder à l'essai, on a fabriqué des mortiers à partir des coulis utilisés pour les essais rhéologiques en y ajoutant du sable d'Ottawa avec un rapport sable/ciment de 2 pour les mortiers à haute performance (rapport $E/C = 0,30$), et de 2,5 pour les mortiers ordinaires (rapport $E/C=0,42$).

Après un mûrissement de 24 heures dans le moule, les éprouvettes de mortier sont mûries pendant 28 jours dans de l'eau saturée en chaux puis séchées à l'étuve (110°C) pendant 24 heures. Par la suite, les éprouvettes sont placées sous vide pour que le dégazage se fasse convenablement, ce qui permet une bonne pénétration du mercure. Les résistances à la compression à 28 jours de ces mortiers sont présentées aux figures 5.46 et 5.47 pour les ciments à faible et à haute teneurs en C₃A.

La porosité est exprimée sous forme de courbe donnant le volume de mercure qui a pénétré dans l'éprouvette en fonction du diamètre des pores. On injecte le mercure à des pressions croissantes et on enregistre simultanément le volume de mercure qui pénètre dans l'éprouvette. La loi de Laplace donne la relation entre la pression du mercure et le rayon minimum des pores injectés:

$$r = 2\gamma \cos\theta / P$$

où γ = tension superficielle du mercure (480 Dyn/cm)
 θ = angle de contact du mercure avec la paroi des pores (140°)

Ainsi, pour chaque augmentation de la pression appliquée, un groupe de plus petits pores est rempli, ce qui provoque une augmentation du volume total de mercure qui pénètre le solide. La pression maximale qui peut être développée dans le porosimètre (Carlo Erba série 200) de l'Université de Sherbrooke est de 150 MPa, ce qui correspond à un diamètre équivalent de pore de 0,005 μm .

On retrouve dans le béton différents types de pores: les bulles d'air piégées ou entraînées (~ 100 μm), les pores capillaires (~ 0,1 μm) et les pores de gel (~ 0,002 μm) qui sont imbriqués entre les couches de C-S-H. L'essai de porosité au mercure ne considère que les pores capillaires qui se divisent en macropores (> 0,1 μm) et en mésopores (< 0,1 μm). Les macropores (ou gros pores) affectent principalement la perméabilité et la résistance à la compression, tandis que les mésopores (ou petits pores) influencent le retrait de séchage et le fluage [66].

Superplastifiants PNS et PAE

La figure 5.48 présente les courbes de distribution de la porosité pour le ciment à faible teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE avec les deux modes d'introduction de l'adjuvant. Sur ces courbes, on voit deux pics bien distincts qui traduisent l'existence de deux familles principales de pores. Le premier pic, qui est beaucoup plus important, se trouve vers les mésopores avec un diamètre de l'ordre de $0,08 \mu m$ alors que le second se trouve vers les macropores avec un diamètre de l'ordre de $0,6 \mu m$.

Le mode d'introduction du superplastifiant semble affecter le volume poreux des mésopores alors qu'il n'a aucune incidence sur le volume poreux des macropores. En effet, en mode différé (mode S2), le volume poreux des mésopores est légèrement supérieur (15 à 20%) et se déplace un peu vers la gauche c'est-à-dire vers un raffinement des pores surtout avec le superplastifiant PAE. En mode différé, on obtient donc une porosité légèrement plus raffinée. Lorsque l'on regarde les résistances à la compression obtenues avec ces mêmes mortiers (Fig. 5.46), on remarque qu'elles sont supérieures d'environ 6% lorsque les superplastifiants PNS et PAE sont introduits en mode différé.

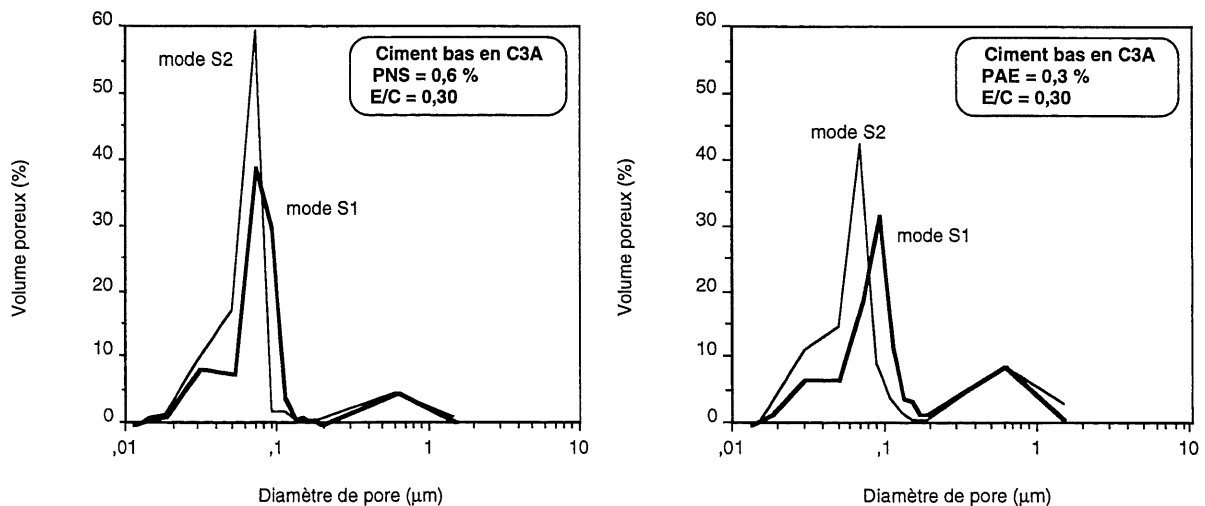


Figure 5.48 - Courbes de distribution de la porosité avec le ciment à faible teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE

Les courbes de distribution de la porosité pour le ciment à forte teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE avec les deux modes d'introduction de l'adjuvant

sont présentées à la figure 5.49. Comme pour le ciment à faible teneur en C_3A , les courbes présentent les mêmes familles de pore. À la figure 5.50, on constate que le volume poreux total exprimé en mm^3/g d'échantillon n'est pas affecté par le mode d'introduction du superplastifiant. Pour le ciment à faible teneur en C_3A , il est le même avec les deux superplastifiants. Par contre avec le ciment à forte teneur en C_3A , il est supérieur de 20% avec le superplastifiant PNS. Ces dernières données peuvent expliquer en partie pourquoi les résistances à la compression à 28 jours obtenues avec le superplastifiant PNS sont environ 10% inférieures à celle du PAE (Fig. 5.47). Ce résultat a également été obtenu sur béton (Fig. 5.8 et 5.9).

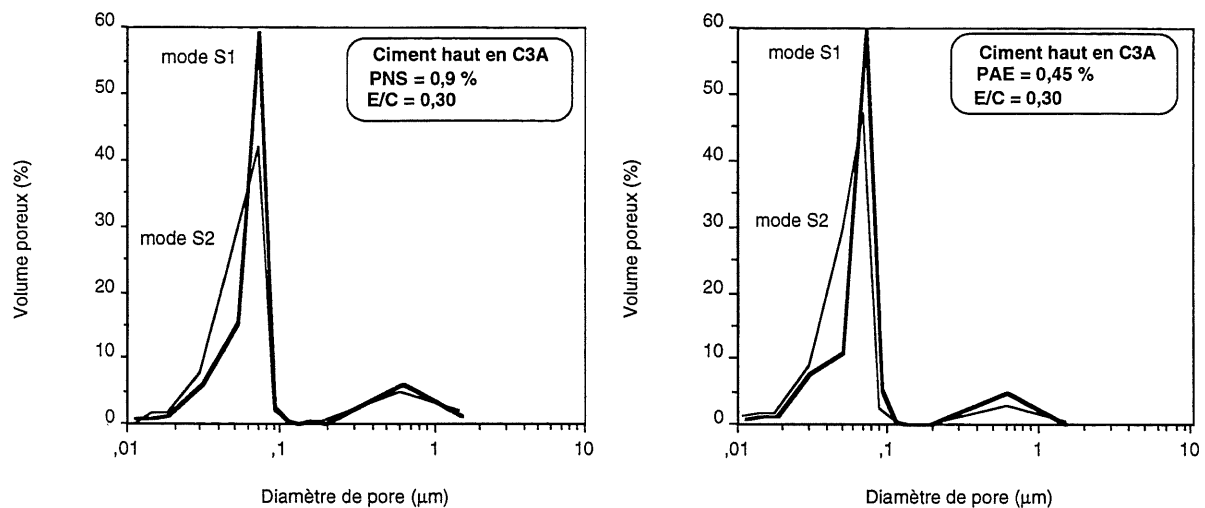


Figure 5.49 - Courbes de distribution de la porosité avec le ciment à forte teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE

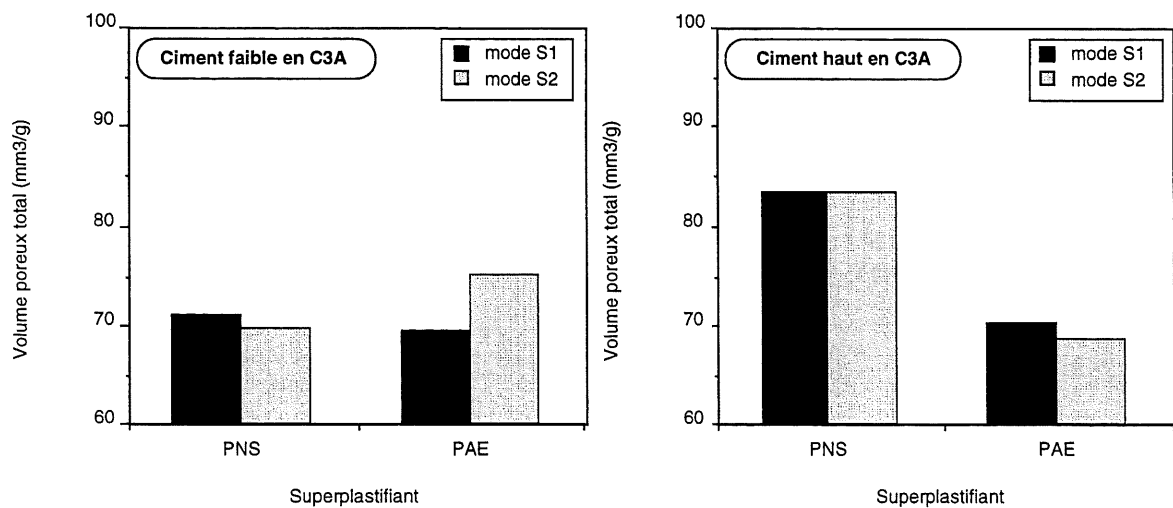


Figure 5.50 - Volume poreux total en fonction du mode d'introduction des superplastifiants PNS et PAE avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A

Le mode d'introduction du superplastifiant affecte le pourcentage du volume poreux occupé par les mésopores alors qu'il n'a aucune incidence sur le pourcentage du volume poreux occupé par les macropores. En mode différé, on obtient un raffinement des pores surtout avec le superplastifiant PAE.

Avec le ciment à forte teneur en C_3A , le volume poreux total est supérieur de 20% avec le superplastifiant PNS.

Réducteurs d'eau CG et LM

La figure 5.51 présente les courbes de distribution de la porosité pour le ciment à faible teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM selon les deux modes d'introduction de l'adjuvant. Les courbes présentent trois pics bien distincts qui traduisent l'existence de trois familles de pores:

- famille 1 : mésopores de diamètre de l'ordre de $0,03 \mu m$ et un volume poreux d'environ 13%;
- famille 2 : pores moyens entre les mésopores et les macropores de diamètre de l'ordre de $0,1 \mu m$ et un volume poreux d'environ 30%;
- famille 3 : macropores de diamètre de l'ordre de $0,6 \mu m$ et un volume poreux d'environ 8%.

Le mode d'introduction de l'adjuvant n'affecte pas les courbes porosimétriques à l'exception du réducteur d'eau CG où le pourcentage du volume poreux des pores moyens (famille 2) est environ 15% supérieur en mode différé.

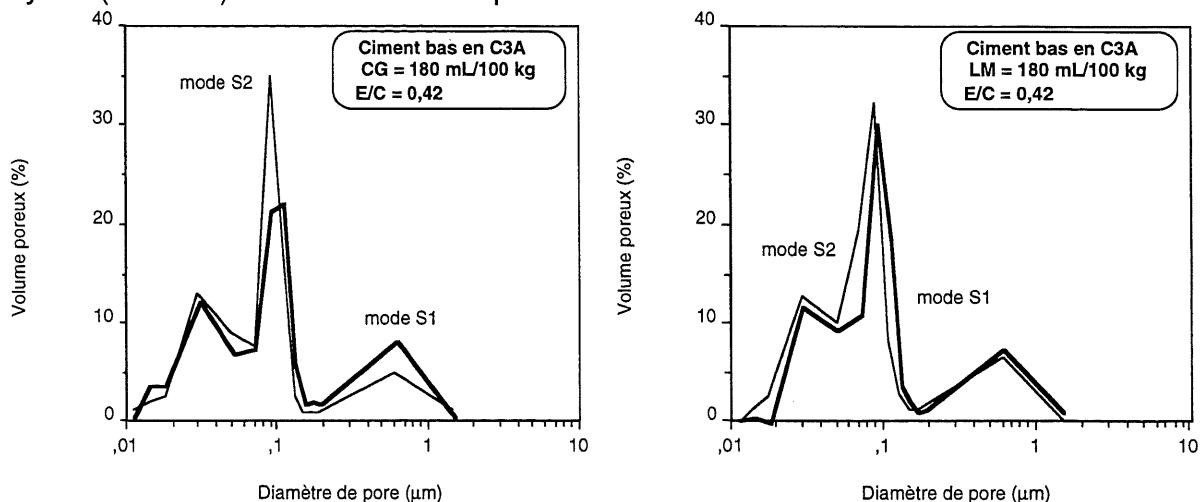


Figure 5.51 - Courbes de distribution de la porosité avec le ciment à faible teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM

La figure 5.52 présente les courbes de distribution de la porosité pour le ciment à forte teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM avec les deux modes d'introduction de l'adjuvant. Ici aussi, trois pics bien distincts traduisent l'existence de trois familles de pore :

- famille 1 : mésopores de diamètre de l'ordre de $0,03\ \mu m$ et un volume poreux d'environ 9%;
- famille 2 : pores moyens entre les mésopores et les macropores de diamètre de l'ordre de $0,1\ \mu m$ et un volume poreux d'environ 30%;
- famille 3 : macropores de diamètre de l'ordre de $0,6\ \mu m$ et un volume poreux de 15 à 20%.

Par rapport au ciment à faible teneur en C_3A , ces différentes familles de pore montrent que l'on obtient moins de mésopores et plus de macropores avec les ciments riches en C_3A . Ce qui peut expliquer pourquoi les résistances à la compression à 28 jours sur béton sont environ 10% supérieures avec le ciment à faible teneur en C_3A .

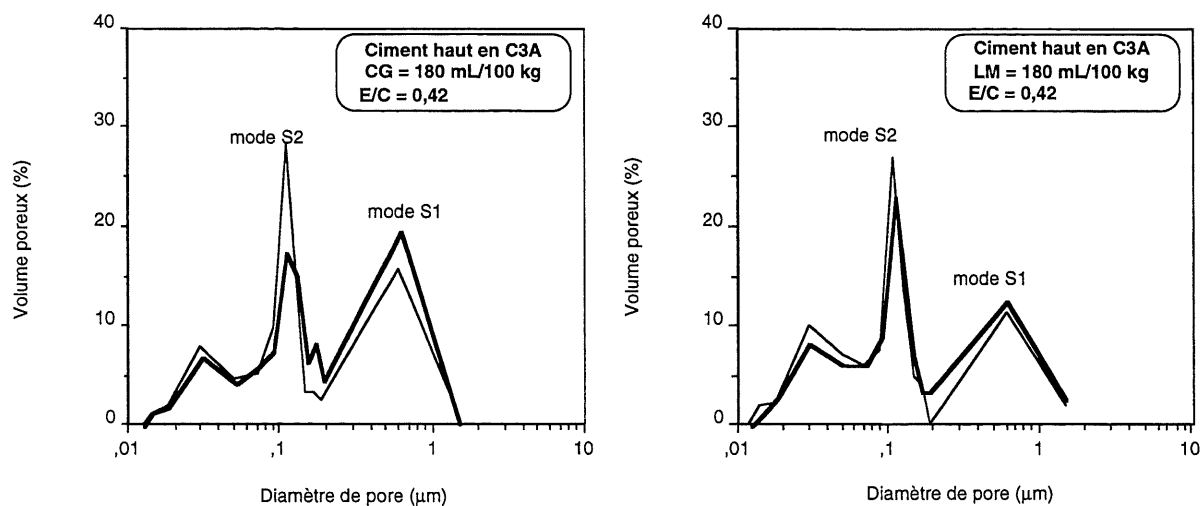


Figure 5.52 - Courbes de distribution de la porosité avec le ciment à forte teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM

À la figure 5.53, on constate que le mode d'introduction du réducteur d'eau n'affecte pas le volume poreux total exprimé en mm^3/g d'échantillon. Ce résultat concorde avec celui obtenu avec les résistances à la compression à 28 jours qui ne montraient pas d'influence du mode d'introduction du réducteur d'eau.

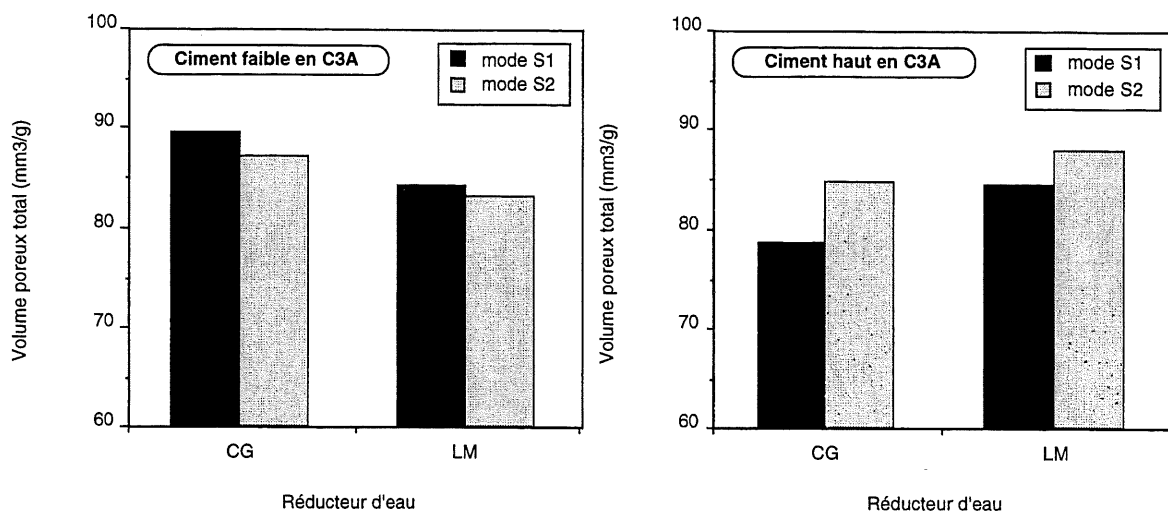


Figure 5.53 - Volume poreux total en fonction du mode d'introduction des réducteurs d'eau CG et LM avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A

Le mode d'introduction du réducteur d'eau n'affecte pas les courbes porosimétriques. Cependant, avec le ciment à forte teneur en C_3A , on obtient moins de mésopores et plus de macropores.

CHAPITRE 6

CARACTÉRISATION DES PÂTES ET DES SUSPENSIONS

Ce chapitre tente d'expliquer par des essais de caractérisation certains aspects des interactions entre le ciment et les adjuvants dispersants.

6.1 Pouvoir dispersant des superplastifiants

Un essai de sédimentométrie développé à l'Université de Sherbrooke [62] a permis d'étudier l'action du mode d'introduction des superplastifiants sur la dispersion des grains de ciment dans une suspension de rapport E/C de 20. Cet essai est basé sur le phénomène de défloculation des grains de ciment dans l'eau. La méthode consiste à disperser environ 50 g de ciment dans un litre d'eau distillée contenant une certaine dose de superplastifiant et de mesurer la variation de la densité de cette suspension à l'aide d'un hydromètre à des intervalles spécifiques. Les diamètres équivalents des particules de ciment et les pourcentages passants sont calculés en appliquant la loi de Stoke relative à la vitesse de sphères en chute libre dans un liquide. On est ainsi en mesure de contrôler toute variation dans les propriétés dispersantes d'un superplastifiant en analysant la courbe granulométrique du ciment obtenue lors de cet essai. Tout problème d'efficacité de l'adjuvant devrait se traduire par un changement d'allure de la courbe granulométrique obtenue à la suite d'une floculation plus ou moins grande des grains de ciment. Cet essai a été utilisé pour les suspensions avec superplastifiant seulement.

Superplastifiant PNS

À la figure 6.1, on peut voir les résultats obtenus avec le ciment à faible teneur en C₃A et le superplastifiant PNS au dosage de 0,6% en solide, ce qui correspond au dosage au point de saturation. En mode S1, on constate un changement d'allure de la courbe à 60 minutes alors que, en mode différé, ce changement est obtenu environ 30 minutes plus tard, même si l'on observe une légère tendance à la floculation peu avant. En introduisant le superplastifiant en mode

différé, ce dernier garde donc un peu plus longtemps les particules de ciment en suspension.

En augmentant le dosage en superplastifiant PNS à 1,0% (Fig. 6.2) on arrive à conserver pendant 2 heures les particules de ciment défloculées avec les deux modes d'introduction. En mode S1, pour un dosage de 0,6% en superplastifiant PNS, une partie du superplastifiant ne déflocule plus les grains de ciment après une heure. Ce résultat confirme celui obtenu sur béton lorsque l'on obtient, en mode différé, une légère amélioration de l'affaissement avec le ciment à faible teneur en C₃A.

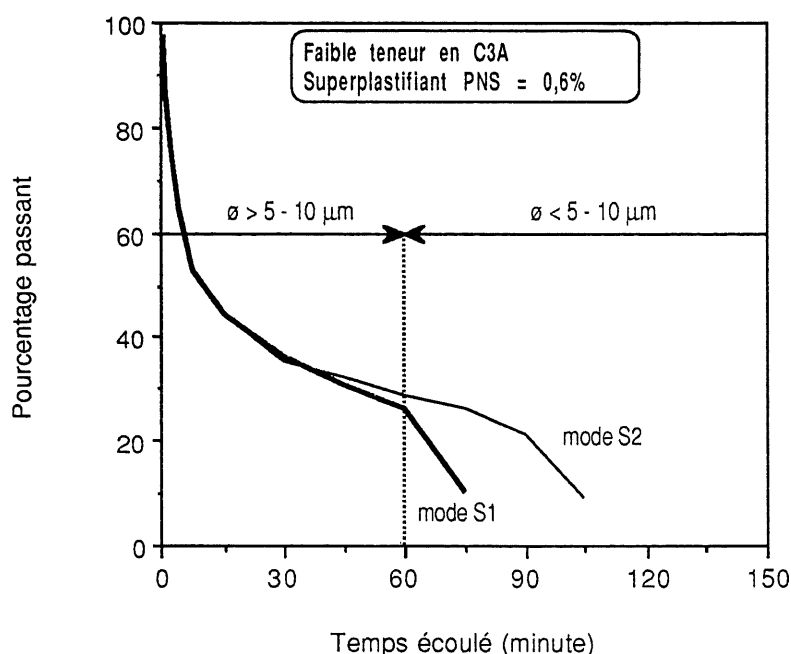


Figure 6.1 - Défloculation obtenue dans le cas du ciment à faible teneur en C₃A pour une concentration de 0,6% en superplastifiant PNS

Le pouvoir dispersant du PNS en mode S2 est plus important lorsqu'il est dosé à 0,9% en solide avec le ciment à forte teneur en C₃A (Fig. 6.3). En augmentant le dosage en superplastifiant à 1,5% (Fig. 6.4), on obtient toujours un pouvoir dispersant supérieur en mode S2. On constate même que le pouvoir dispersant en mode différé augmente avec le dosage en superplastifiant. L'étude sur béton a aussi montré que le maintien de l'affaissement est obtenu par l'ajout différé du superplastifiant avec la combinaison PNS-ciment à forte teneur en C₃A (Fig. 5.6).

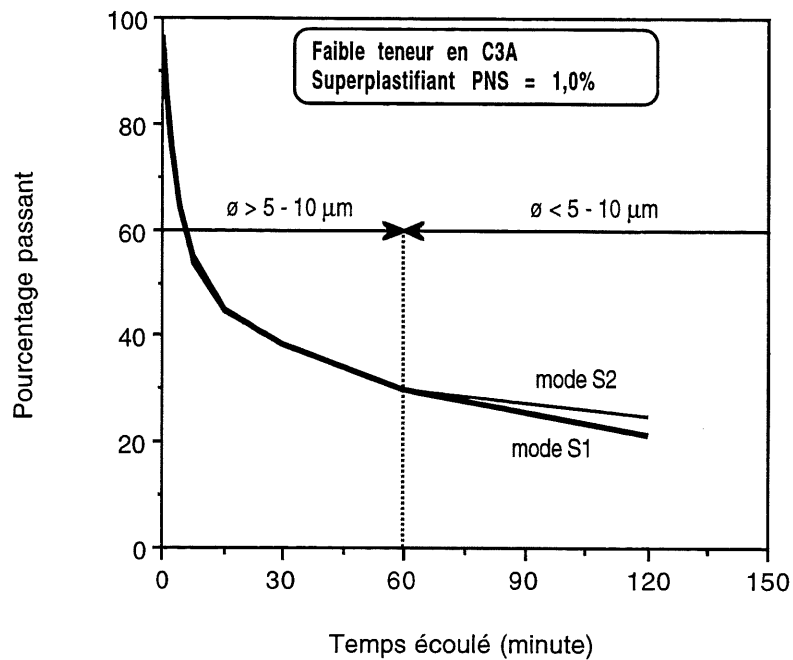


Figure 6.2 - Défloculation obtenue dans le cas du ciment à faible teneur en C₃A pour une concentration en superplastifiant PNS de 1,0 %

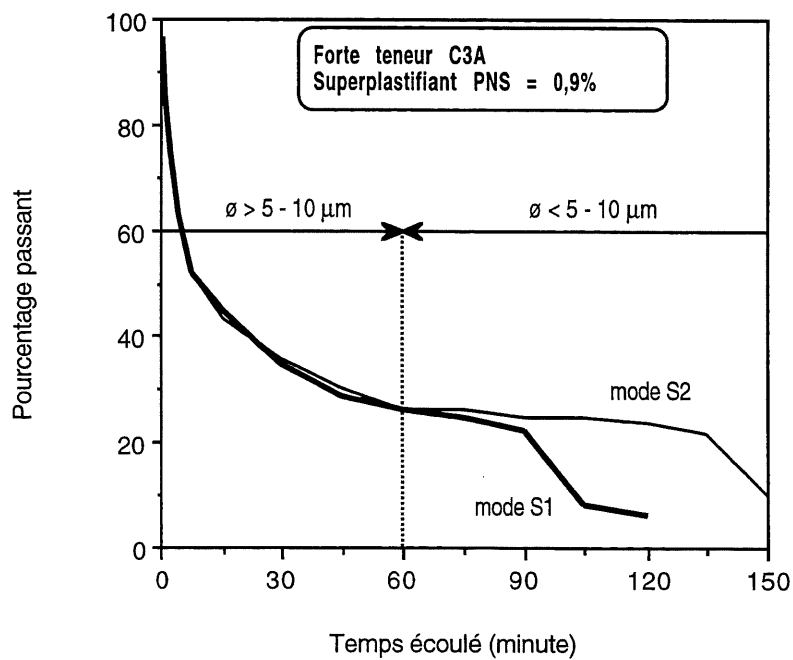


Figure 6.3 - Défloculation obtenue dans le cas du ciment à forte teneur en C₃A pour une concentration en superplastifiant PNS de 0,9 %

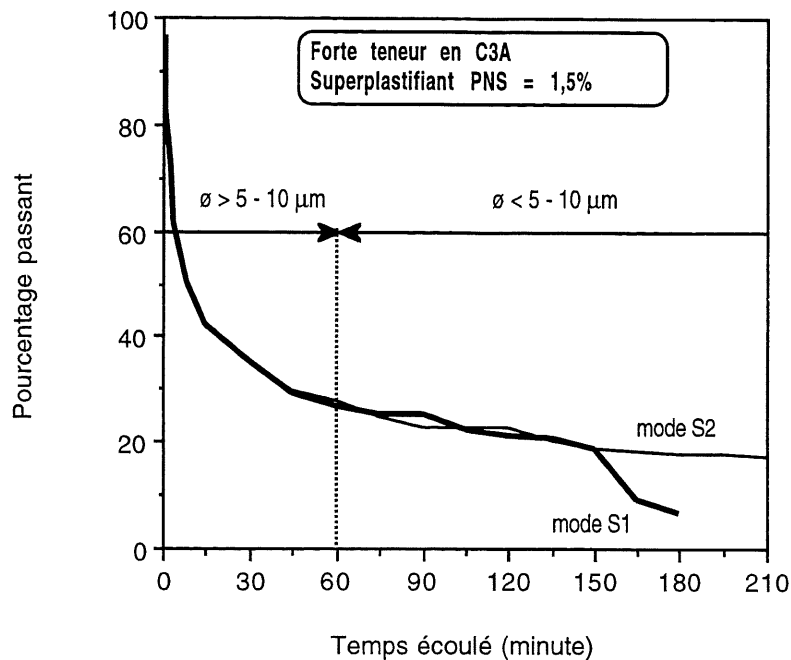


Figure 6.4 - Défloculation obtenue dans le cas du ciment à forte teneur en C_3A pour une concentration en PNS de 1,5 %

En outre, on remarque que, lorsque le superplastifiant PNS est utilisé en mode S1, un gel de couleur blanche se forme surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A après que tous les grains de ciment se soient déposés au fond du cylindre. Ce phénomène ne se produit pas avec le superplastifiant PAE. La figure 6.5 présente l'épaisseur de ce gel (hauteur H3) dans le cylindre du centre lorsque le PNS est ajouté en mode S1 avec le ciment à forte teneur en C_3A . Ce gel n'apparaît pas dans le cylindre de gauche sans superplastifiant et il est très faible dans celui de droite où le PNS est ajouté en mode différé. Il est à noter que la hauteur H, qui est égale à $H_1 + H_2$, correspond à la hauteur occupée par les particules de ciment lorsque ces dernières se déposent au fond du cylindre. En présence de superplastifiant, la hauteur H1 est celle occupée par les grosses particules de ciment (elles tombent en premier et occupent peu d'espace à cause d'une bonne défloculation des grains par le superplastifiant) et la hauteur H2 est celle occupée par les particules fines incluant le filler calcaire (ces grains sont plus fins, donc décantent plus lentement). Pour le mélange sans superplastifiant, les petites particules sont prises avec les plus grosses et toutes ces particules décantent en même temps.

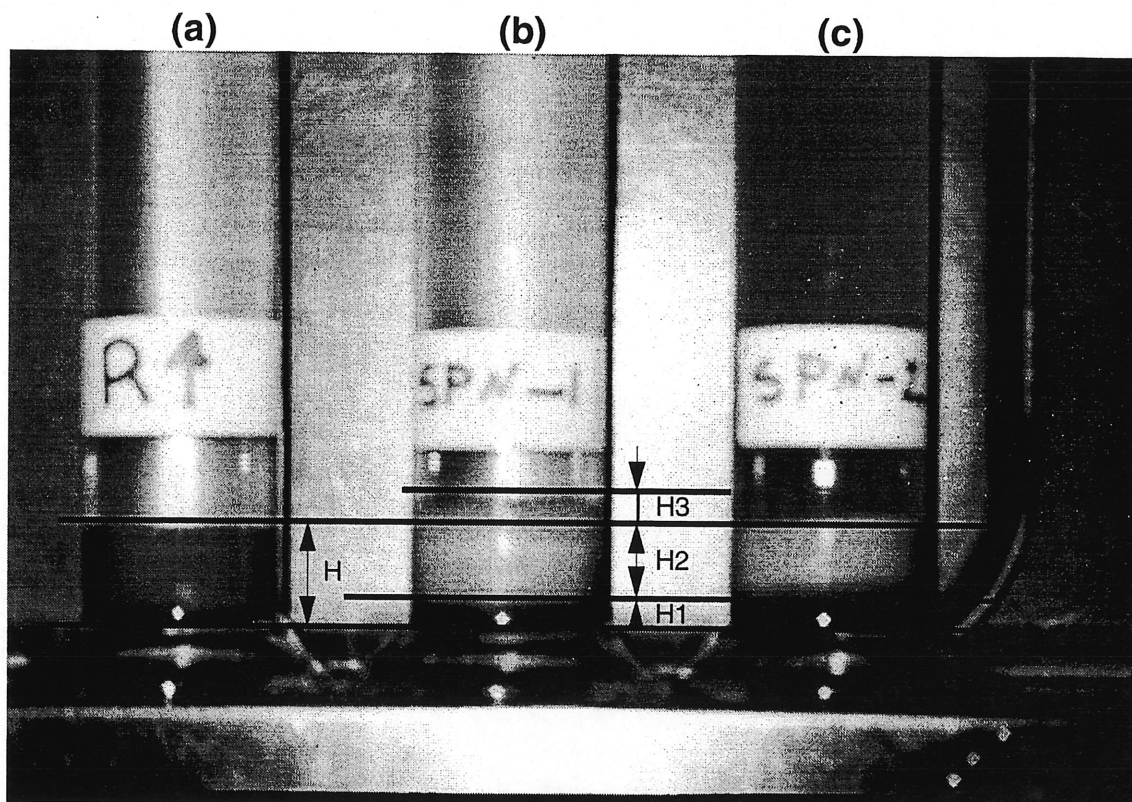


Figure 6.5 - Essai de défloculation des grains de ciment
 (a) - sans superplastifiant
 (b) - avec le superplastifiant PNS en mode S1
 (c) - avec le superplastifiant PNS en mode S2

Le spectre de la figure 6.6 provient de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du gel formé avec le PNS en mode S1 où l'on constate la présence d'ettringite (E) et de calcite (C). La figure 6.7 présente l'analyse par spectrographie infrarouge (IR) de ce gel séché à 100°C. Elle révèle la présence de deux bandes à 1422 et 1489 cm^{-1} qui, selon Ista et Verhasselt [68], sont caractéristiques du polynaphtalène. Ce gel formé en mode S1 contient donc dans sa structure le superplastifiant PNS et correspond donc à une ettringite organique ou organo-minérale [29, 74]. Paillère et coll. [53], cités par Huynh [67], indiquent que la présence de polynaphtalène sulfonate dans l'eau de gâchage entraîne systématiquement un gonflement de la pâte de ciment en cours d'hydratation, et que ce phénomène ne se manifeste plus lorsque le superplastifiant est introduit en mode différé.

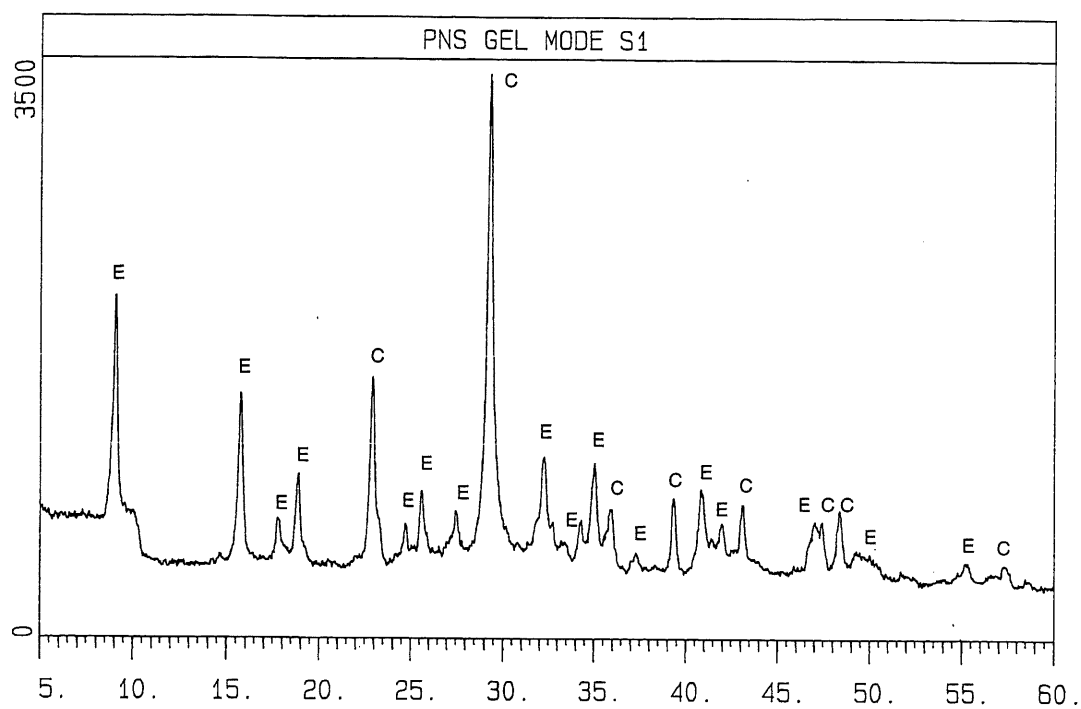


Figure 6.6 - DRX du gel formé avec le superplastifiant PNS en mode S1

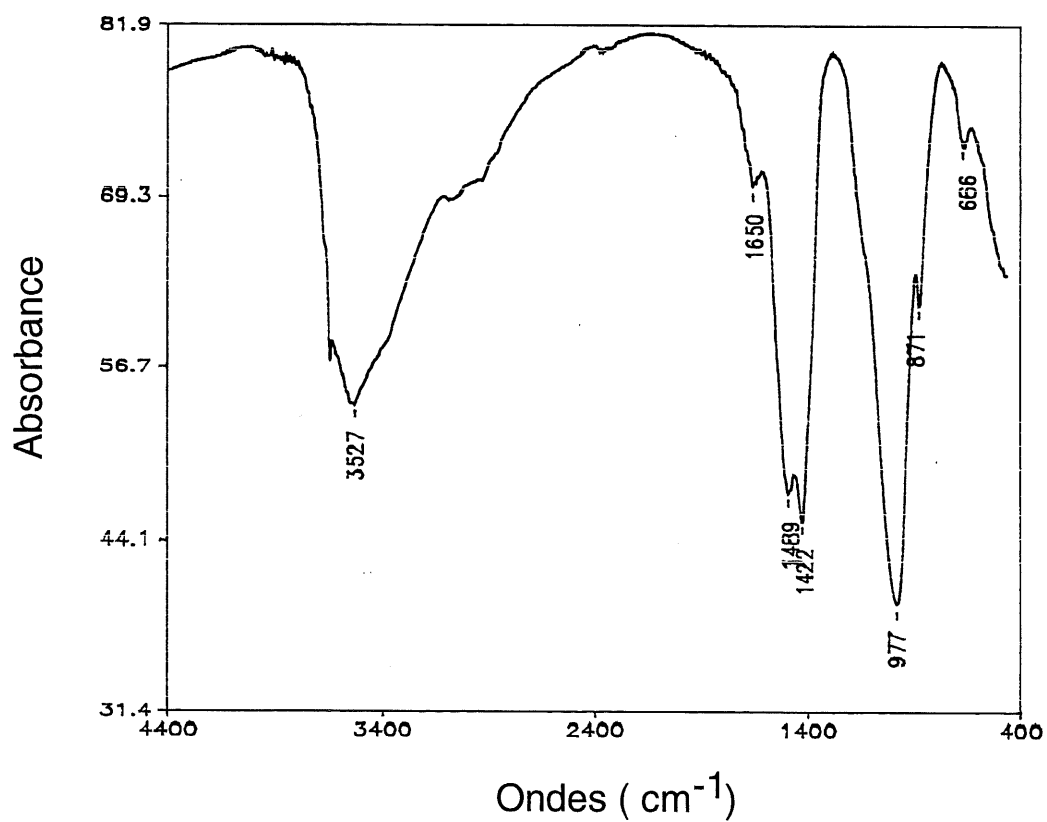


Figure 6.7 - Analyse par spectrographie IR du gel séché à 100°C

Superplastifiant PAE

Les figures 6.8 et 6.9 présente les résultats obtenus avec le superplastifiant à base de polyacrylate ester (PAE). Contrairement au PNS, avec les deux ciments, on constate que le mode d'introduction du superplastifiant PAE n'affecte pas son pouvoir dispersant. Ce résultat confirme l'effet moins significatif du mode d'introduction du superplastifiant PAE sur le maintien de l'affaissement des bétons fabriqués dans le cadre de cette étude (Fig. 5.4 et 5.8).

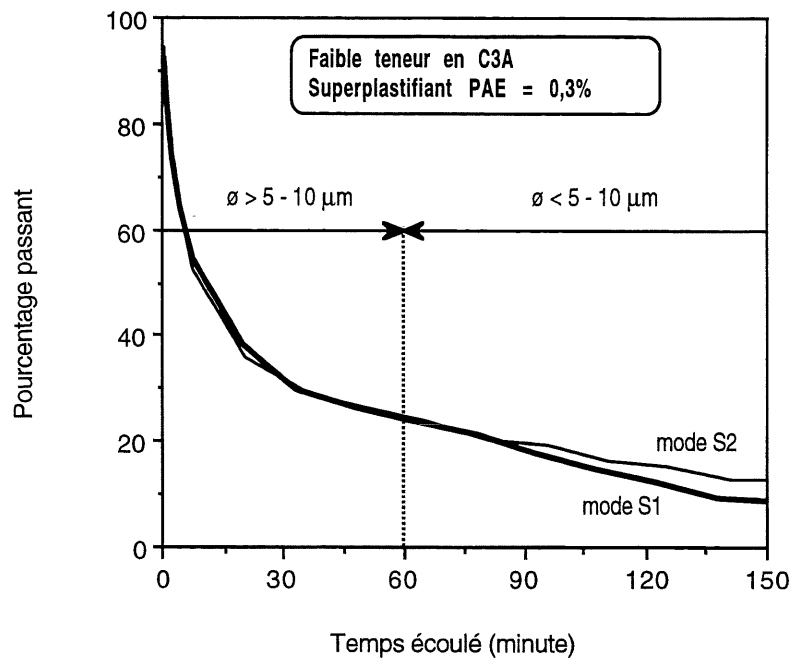


Figure 6.8 - Défloculation obtenue dans le cas du ciment à faible teneur en C₃A pour une concentration en PAE de 0,3%

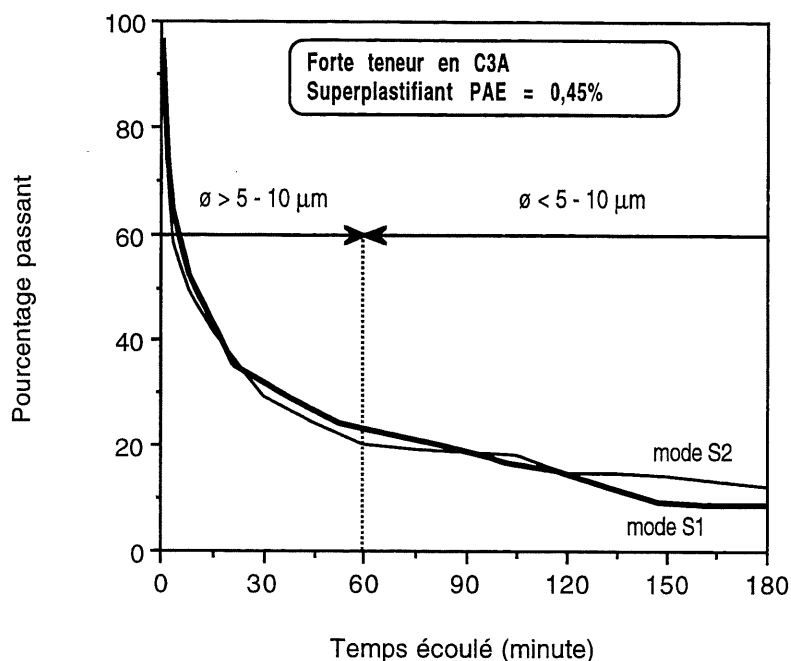


Figure 6.9 - Déflocculation obtenue dans le cas du ciment à forte teneur en C_3A pour une concentration en PAE de 0,45%

Le pouvoir dispersant du superplastifiant PNS est supérieur lorsqu'il est introduit en mode différé. Le mode d'introduction n'affecte pas le pouvoir dispersant du superplastifiant PAE.

Il y a formation d'un gel blanc lorsque le superplastifiant PNS est ajouté au départ avec l'eau de gâchage. Ce gel est très faible lorsque le superplastifiant PNS est introduit en mode différé.

La DRX du gel blanc montre la présence abondante d'ettringite et de $CaCO_3$ et l'analyse par spectrographie infrarouge montre la présence de polynaphtalène.

On n'observe pas la formation de gel blanc avec le superplastifiant PAE.

6.2 Essais d'adsorption

La quantité d'adjuvant adsorbée sur les particules de ciment durant la première heure d'hydratation est déterminée par spectrophotométrie ultraviolette (UV) et par mesure du carbone organique total (COT). Pour le superplastifiant PNS, on a utilisé

les deux méthodes alors que, pour les autres adjuvants, on a seulement mesuré le carbone organique total. En effet, les adjuvants à base de polyacrylate et de carbohydrate glucose n'absorbent pas dans l'ultraviolet.

En mesurant le carbone organique total, on a aussi déterminé, la quantité des superplastifiants PNS et PAE qui est adsorbée sur les phases pures de C_3A avec et sans sulfate de calcium, sur le sulfate de calcium seul (le sulfate de calcium est un mélange de 40% de gypse et de 60% d'hémihydrate) ainsi que sur le C_3S .

6.2.1 Échantillonnage

Les essais d'adsorption sont réalisés après 10 et 60 minutes d'hydratation. Dans le cas du ciment, on centrifuge pendant 5 minutes à 5000 tours/minute un échantillon de pâte ayant servi aux essais rhéologiques. Par la suite, on récupère à l'aide d'une pipette la solution en surface et on l'a dilue immédiatement à 1/25 avec de l'eau distillée déionisée. Pour les phases pures, on prépare des solutions diluées ($E/S = 4$) que l'on centrifuge pendant 5 minutes à 5000 tours/minutes. Ensuite, on récupère la solution en surface et on l'a dilue immédiatement à 1/25 avec de l'eau distillée déionisée.

6.2.2 Spectrophotométrie UV - Interactions ciments/superplastifiant PNS

Les figures 6.10 et 6.11 présentent la quantité de PNS adsorbée avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A . On ne note pas de différences significatives entre le mode d'introduction du superplastifiant et le pourcentage adsorbé avec le ciment à faible teneur en C_3A . Cependant, avec le ciment à forte teneur en C_3A , la consommation en PNS entre 10 et 60 minutes semble moins importante en mode différé. Ce résultat est intéressant pour expliquer le meilleur maintien de l'affaissement obtenu avec le béton fabriqué avec le ciment à forte teneur en C_3A où le PNS a été ajouté en mode différé (Fig. 5.6 et 5.7).

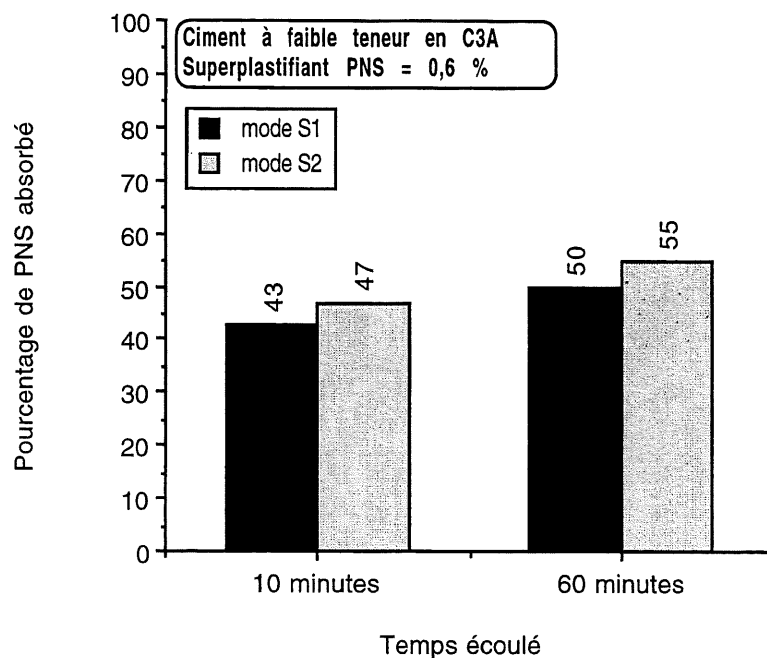


Figure 6.10 - Pourcentage de superplastifiant PNS adsorbé sur le ciment à faible teneur en C₃A (E/C = 0,30)

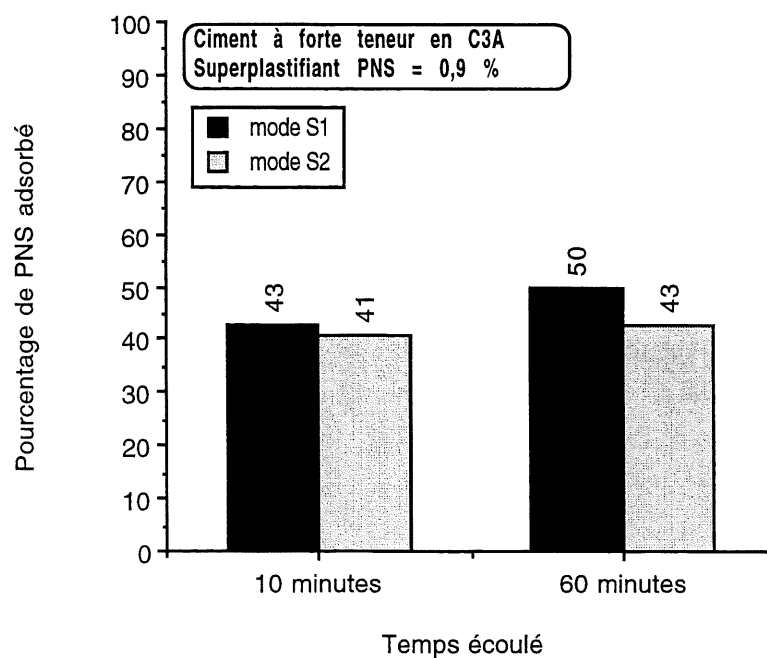


Figure 6.11 - Pourcentage de superplastifiant PNS adsorbé sur le ciment à forte teneur en C₃A (E/C = 0,30)

6.2.3 Carbone organique total - Interactions ciment/superplastifiant

Superplastifiants PNS et PAE

La figure 6.12 présente les quantités de PNS adsorbées sur les particules de ciment calculées d'après la teneur en carbone organique total de la solution extraite de la pâte après 10 et 60 minutes d'hydratation. On note que le PNS s'adsorbe plus sur le ciment à forte teneur en C_3A . Le mode d'introduction n'affecte pas la quantité de superplastifiant adsorbée sur le ciment à faible teneur en C_3A . Cependant, avec le ciment à forte teneur en C_3A , la quantité de PNS adsorbée entre 10 et 60 minutes est moins importante en mode différé. Le même résultat a été obtenu avec la méthode par spectrophotométrie UV. D'ailleurs, la figure 6.13 présente la relation entre les deux méthodes dans le cas du superplastifiant PNS. On remarque une très bonne corrélation entre les résultats obtenus avec ces deux méthodes, ce qui permet d'avoir confiance dans la méthode COT pour étudier les autres adjuvants.

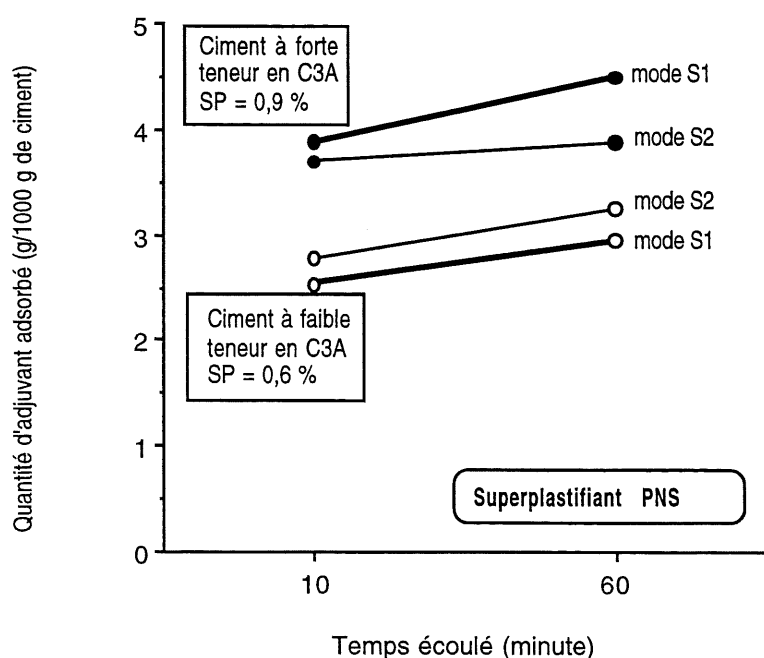


Figure 6.12 - Quantité de superplastifiant PNS adsorbée selon la méthode COT (E/C = 0,30)

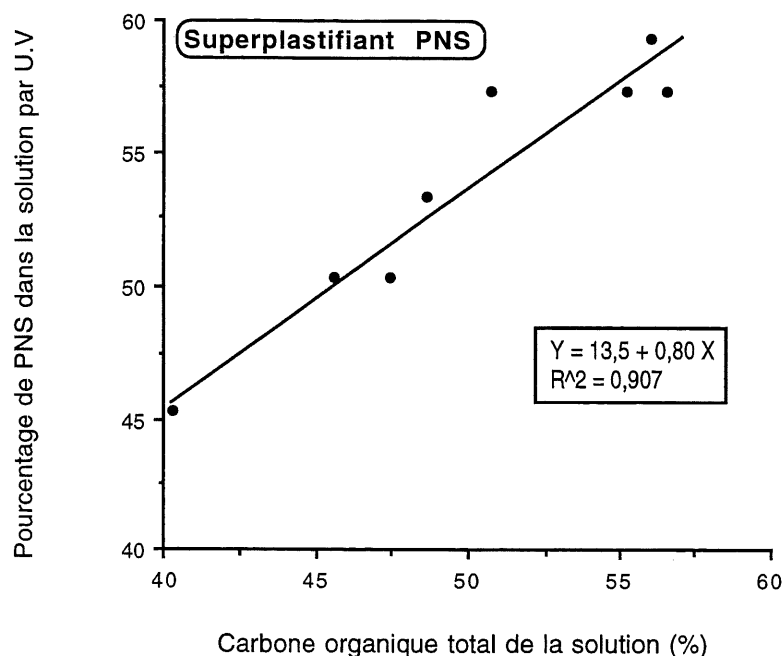


Figure 6.13 - Relation entre les méthodes UV et COT obtenue dans le cas du superplastifiant PNS (E/C = 0,30)

Les résultats obtenus avec le superplastifiant PAE sont présentés à la figure 6.14. Une première constatation est que le PAE s'adsorbe beaucoup moins que le PNS: environ 3 fois moins avec le ciment à faible teneur en C₃A et 5 fois moins avec le ciment à forte teneur en C₃A. Contrairement au PNS, le PAE durant la première heure ne s'adsorbe pas; il a même tendance à présenter une désorption, ce qui permet d'expliquer pourquoi le mode d'introduction du PAE affecte moins l'affaissement du béton (Fig. 5.4 et 5.8).

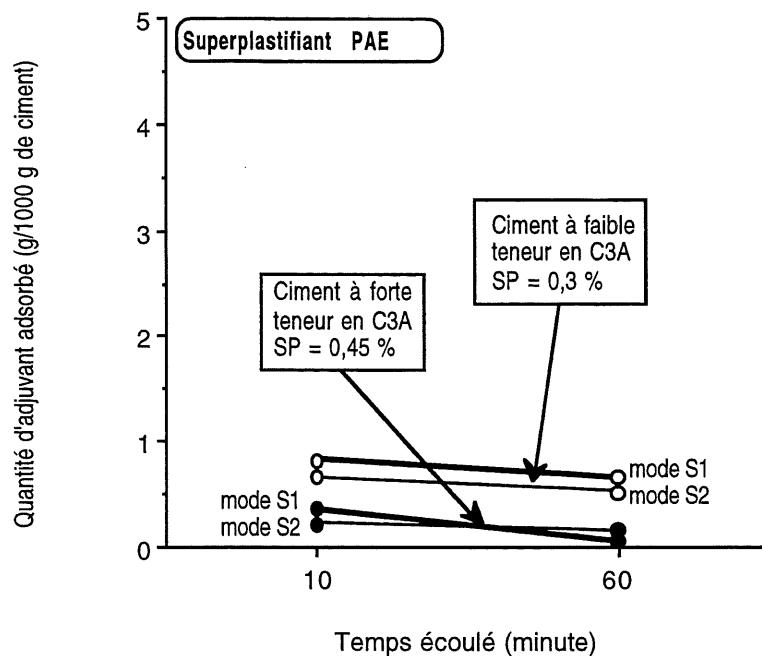


Figure 6.14 - Quantité de superplastifiant PAE adsorbée selon la méthode COT (E/C = 0,30)

À la figure 6.15, on peut voir les quantités de PNS et de PAE restantes dans la solution après 10 et 60 minutes d'hydratation. Les quantités de PNS et de PAE sont sensiblement égales surtout après 60 minutes, à l'exception du mélange PNS avec le ciment à forte teneur en C_3A en mode S2 (la quantité de PNS est supérieure). Ce résultat pousse à croire que si le superplastifiant PAE prolonge la période dormante comme l'on montré les essais calorimétriques, ceci n'est pas dû à la quantité de superplastifiant qui reste dans la solution mais bien à un autre phénomène. On verra plus loin que le superplastifiant PAE empêche la précipitation de la portlandite.

Les temps de prise sur pâte pure mesurés selon la norme CAN/ACNOR A5 par le cimentier sont plus importants dans le cas du ciment à faible teneur en C_3A par rapport à celui à forte teneur en C_3A (prise initiale à 160 minutes plutôt qu'à 130 minutes pour le ciment à forte teneur en C_3A). Cependant, les temps de prise sont plus importants sur béton avec le ciment à forte teneur en C_3A et le superplastifiant PNS. On l'explique par la présence d'une plus grande quantité de PNS dans la solution (Fig. 6.15).

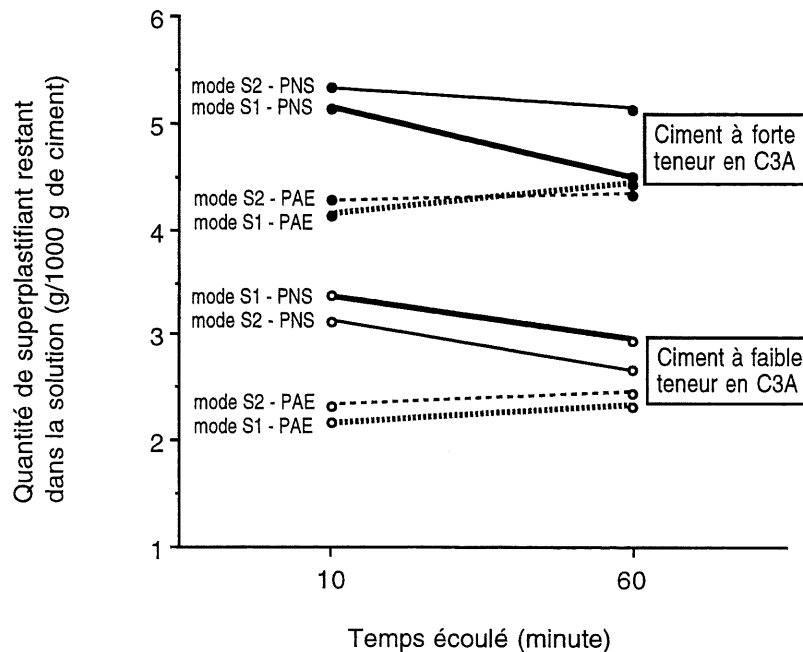


Figure 6.15 - Superplastifiants PNS et PAE restant dans la solution selon la méthode COT ($E/C = 0,30$)

Le superplastifiant PNS s'adsorbe plus sur le ciment à forte teneur en C_3A . Il s'adsorbe moins en mode différé avec le ciment à forte teneur en C_3A .

Le superplastifiant PAE s'adsorbe beaucoup moins que le superplastifiant PNS. Contrairement au superplastifiant PNS, il ne s'adsorbe pas durant la première heure, il a même tendance à présenter une désorption.

Le mode d'introduction et la teneur en C_3A n'affectent pas l'adsorption du superplastifiant PAE.

Avec les dosages utilisés (optimum), les quantités de superplastifiant PNS et PAE dans la solution sont presque identiques avec le ciment à faible teneur en C_3A après une heure d'hydratation. Avec le ciment à forte teneur en C_3A , la quantité de PNS en mode différé est plus importante.

On obtient une très bonne corrélation entre les essais d'adsorption par UV et par COT.

6.2.4 Carbone organique total - Interactions ciment/réducteur d'eau

Réducteurs d'eau CG et LM

Les figures 6.16 et 6.17 présentent les quantités des réducteurs d'eau CG et LM adsorbées sur les grains de ciment et déterminées d'après la méthode COT. Le réducteur d'eau ordinaire CG s'adsorbe beaucoup moins (environ 50%) que le réducteur d'eau de portée moyenne LM. Le mode d'introduction ne semble pas affecter la quantité d'adjuvant adsorbée. Le résultat en mode S2 avec le ciment à faible teneur en C_3A et le réducteur d'eau LM ne nous semble pas logique. C'est peut être une erreur de mesure.

Il reste dans la solution environ 2 fois plus de réducteur d'eau CG que LM (Fig. 6.18) ce qui explique pourquoi la rhéologie des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau CG était meilleure que celle des pâtes fabriquées avec le réducteur d'eau LM pour le dosage de 180 ml/100 kg de ciment (Fig. 5.27). Baalbaki et coll. [63] ont trouvé que, pour un dosage de 0,15% en solide, les réducteurs d'eau de portée moyenne sont moins efficaces d'un point de vue rhéologique qu'un réducteur d'eau ordinaire (ce dosage est déjà élevé pour un réducteur d'eau ordinaire).

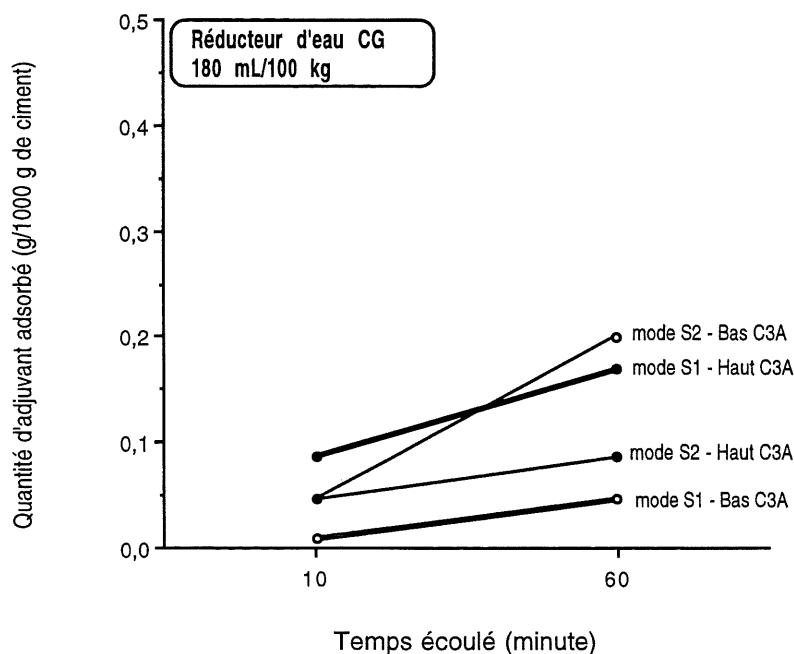


Figure 6.16 - Quantité du réducteur d'eau ordinaire CG adsorbée selon la méthode COT ($E/C = 0,42$)

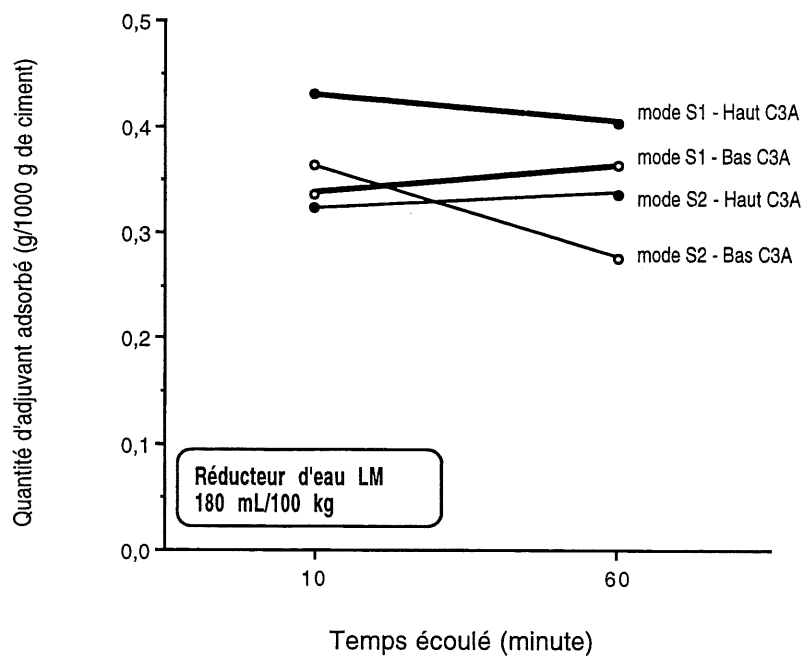


Figure 6.17 - Quantité du réducteur d'eau de moyenne portée LM adsorbée selon la méthode COT ($E/C = 0,42$)

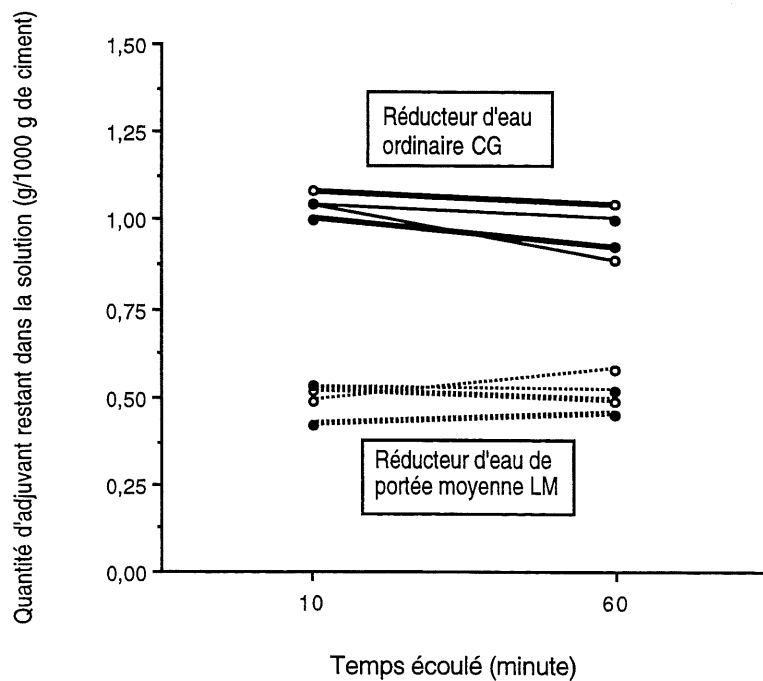


Figure 6.18 - Réducteurs d'eau restant dans la solution selon la méthode COT avec les deux ciments ($E/C = 0,42$ - $RE = 180$ ml/100 kg de ciment)

Le mode d'introduction ne semble pas affecter les quantités adsorbées des réducteurs d'eau CG et LM.

Le réducteur d'eau de portée moyenne LM s'adsorbe plus que le réducteur d'eau ordinaire CG.

6.2.5 Carbone organique total - Interactions phases pures (C_3A , C_3S)/superplastifiant

Aux figures 6.19 et 6.20, on peut voir le pourcentage des superplastifiants PNS et PAE adsorbé sur le C_3A en l'absence et en présence de sulfate de calcium respectivement. En l'absence de sulfate de calcium, le PNS est presque (environ 95%) totalement adsorbé alors que le PAE est adsorbé à 60%. Ainsi, les aluminates de calcium hydratés qui se forment en absence du sulfate de calcium ont plus d'affinité pour le PNS que le PAE. Il est aussi très important de remarquer qu'il n'y a pas de différence entre les deux modes d'introduction.

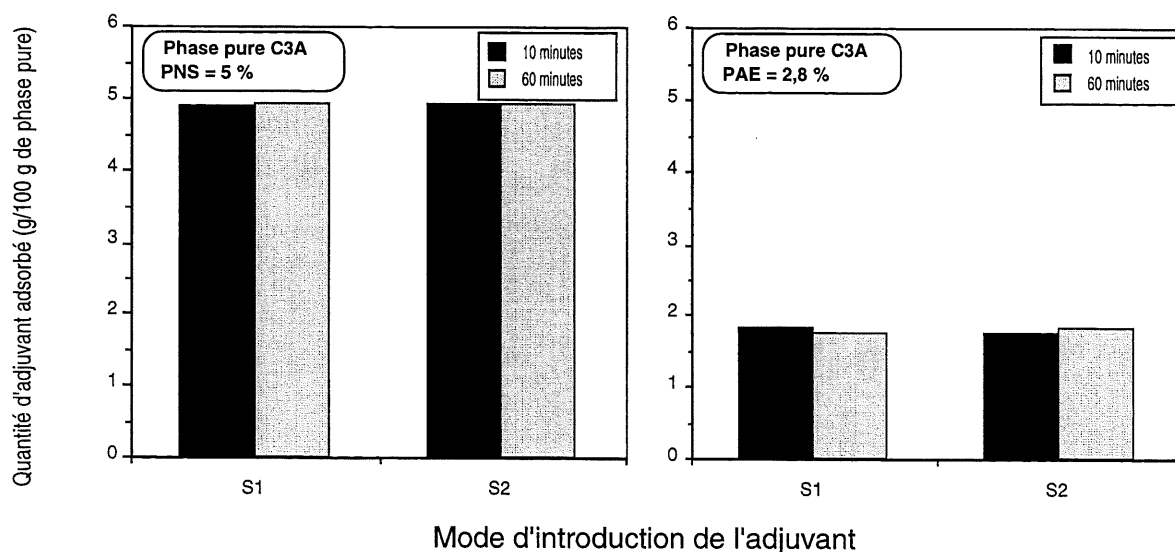


Figure 6.19 - Quantité des superplastifiants PNS et PAE adsorbée sur le C_3A en l'absence de sulfate de calcium selon la méthode COT ($E/S = 4$)

Par contre, il suffit d'ajouter du sulfate de calcium (Fig. 6.20) pour que le taux d'adsorption avec les deux superplastifiants diminue de façon très significative, surtout avec le superplastifiant PNS. Cette diminution est à peu près de 80% avec le PNS et 50% avec le PAE.

En mode différé d'introduction, soit en mode S2, seule la moitié des deux superplastifiants est adsorbée par rapport au mode S1 et l'adsorption est la même après 10 et 60 minutes d'hydratation (Fig. 6.20). Il est donc clair qu'en mode S1, il y a une compétition entre les sulfates et le superplastifiant avec le premier produit d'hydratation du C_3A , l'aluminate de calcium hydraté. Ce résultat explique pourquoi, en ajout différé, la maniabilité des bétons est supérieure et se maintient mieux dans le temps. En effet, la présence de plus de superplastifiant apporte une meilleure dispersion des particules de ciment qui libère ainsi l'eau de gâchage nécessaire à la maniabilité du béton. On a vu au chapitre 5 que la maniabilité des bétons et des pâtes était supérieure lorsque le superplastifiant est ajouté en mode différé, surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A et le superplastifiant PNS. Ce comportement peut avoir des conséquences rhéologiques importantes surtout avec le PNS en mode S1 lorsque le ciment est sous sulfaté ou que la mise en solution des ions SO_4^{2-} est lente. Uchikawa et coll. [76] ont trouvé que l'adsorption d'un superplastifiant à base de polynaphtalène sur une suspension de C_3A et d'anhydrite est de 94% lorsque le superplastifiant est ajouté au départ avec l'eau, et, de 20%, lorsqu'il est différé de 30 secondes. En effet, le superplastifiant PNS peut être vite consommé par les aluminates de calcium hydratés si au départ par manque d'ions SO_4^{2-} on arrive pas à former vite de l'ettringite pour contrôler la prise du C_3A . Au niveau de la compréhension du processus d'hydratation du ciment, ces résultats nous poussent à accepter la thèse de la formation d'aluminates de calcium hydratés précurseur de la formation de l'ettringite.

La figure 6.21 montre que les interactions entre le sulfate de calcium tout seul et les superplastifiants sont faibles. L'adsorption du PNS sur le sulfate de calcium est plus faible en mode direct qu'en mode différé (environ 30% moins). Cependant, le mode d'introduction n'affecte pas l'adsorption du superplastifiant PAE sur le sulfate de calcium. On peut donc penser à cette étape, que les interactions entre le superplastifiant et le ciment dépendent beaucoup des interactions entre les sulfates et les phases aluminates.

La figure 6.22 présente le taux d'adsorption des superplastifiants PNS et PAE sur le C_3S . Le superplastifiant PNS introduit en mode différé s'adsorbe moins sur le C_3S que lorsqu'il est ajouté au début du malaxage. Par contre, l'adsorption du superplastifiant PAE n'est pas affecté par son mode d'introduction. L'adsorption sur le C_3S est inférieure à 8% avec les deux superplastifiants. Le superplastifiant PNS à

base de polynaphtalène s'adsorbe beaucoup moins sur le C_3S que sur le C_3A . Uchikawa et coll. [76] ont trouvé le même résultat.

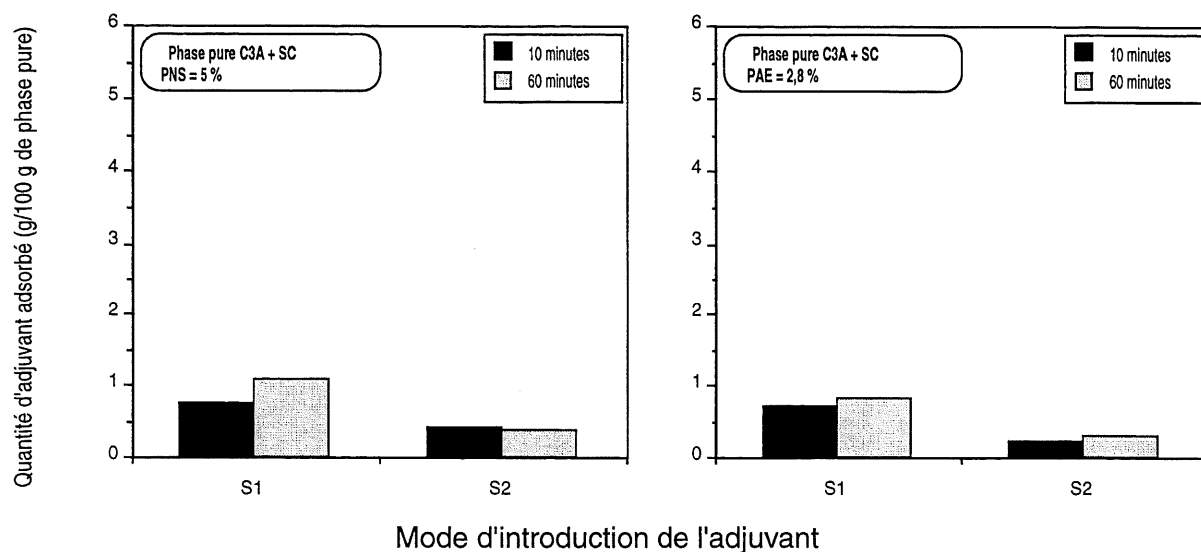


Figure 6.20 - Quantité de PNS et PAE adsorbée sur le C_3A en présence de sulfate de calcium selon la méthode COT ($E/S = 4$)

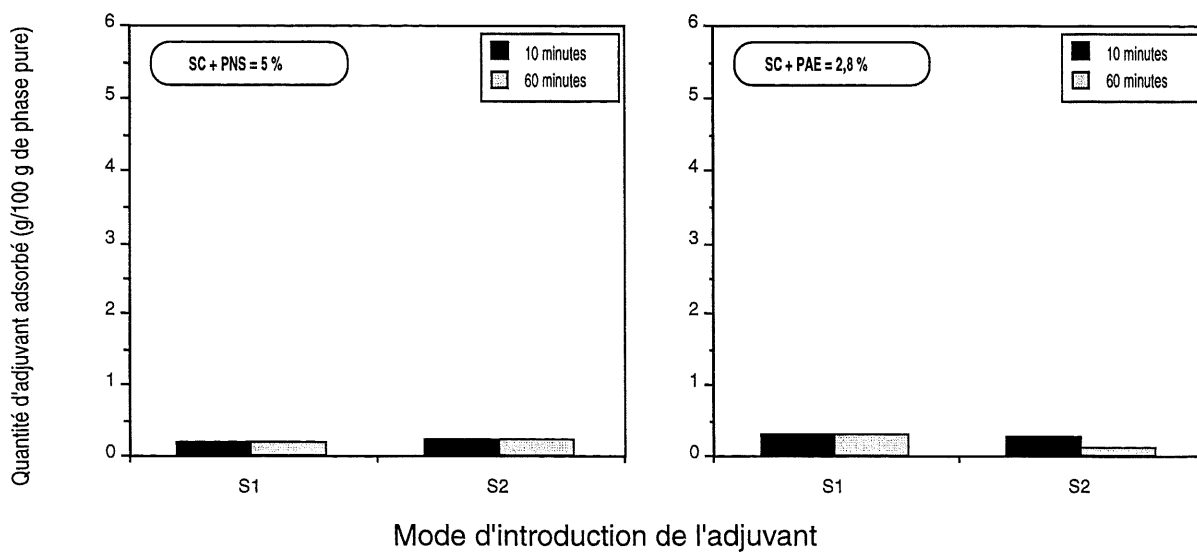


Figure 6.21 - Quantité de PNS et PAE adsorbée sur le sulfate de calcium selon la méthode COT ($E/S = 4$)

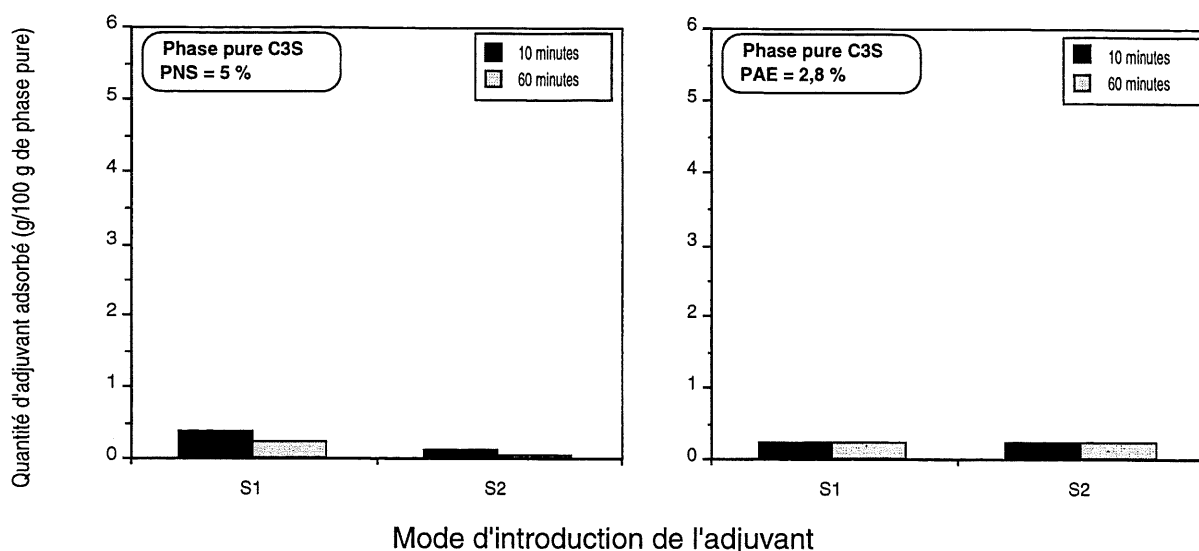


Figure 6.22 - Quantité de PNS et PAE adsorbée sur le C₃S selon la méthode COT (E/S = 4)

En l'absence de sulfate de calcium, le superplastifiant PNS est presque totalement adsorbé (95%) alors que le superplastifiant PAE est adsorbé à 60%. Les aluminates de calcium hydratés qui se forment en l'absence de sulfate de calcium ont donc beaucoup plus d'affinité pour le PNS que pour le PAE.

En présence de sulfate de calcium, il y a une diminution significative du taux d'adsorption des deux superplastifiants. En mode différé moins que la moitié du superplastifiant est adsorbée.

Les interactions entre le superplastifiant et le ciment dépendent beaucoup des interactions entre les sulfates et les aluminates.

L'adsorption sur le C₃S est faible avec les deux superplastifiants. En mode différé, le PNS s'adsorbe moins alors que le mode d'introduction n'affecte pas l'adsorption du PAE.

6.3 Concentration des ions dans la solution

Les solutions qui ont servi à la mesure du carbone organique total ont aussi été analysées par ICP afin de déterminer la concentration du soufre et des ions Ca, Al, Fe, SO₄²⁻, Na et K. Le spectromètre utilisé est de marque ARL modèle 3560. Le principe de la méthode est emprunté à la spectrométrie d'émission atomique. La solution extraite de la pâte est entraînée dans une flamme à l'aide d'un système de nébulisation pneumatique. La flamme usuelle produite par combustion chimique dans un brûleur est remplacée par un plasma qui présente un milieu beaucoup plus chaud

(~ 7000° K), donc plus favorable à l'excitation et à l'émission. La lumière émise est ensuite dirigée vers un réseau dispersif pour être mesurée grâce à des photomètres disposés à des endroits déterminés correspondant à des longueurs d'onde spécifiques. Les signaux détectés par les phototubes sont ensuite acheminés à un ordinateur pour l'acquisition des données. Ces analyses ont été réalisées à 10 et à 60 minutes du début du malaxage pour étudier les interactions ciments/superplastifiants et la solubilité des ions durant l'hydratation initiale.

Concentration en calcium

Les figures 6.23 et 6.24 présentent les concentrations en ions calcium obtenues respectivement avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A . Le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'affecte pas la quantité de calcium mise en solution. Cependant, la mise en solution des ions calcium est nettement inférieure avec le superplastifiant PAE, que ce soit à 10 ou à 60 minutes, surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A . Cette différence peut s'expliquer par une faible hydratation du C_3S dans le cas du PAE. Le PAE semble freiner la précipitation de la portlandite par une diminution de la solubilité du calcium. Ce blocage de l'hydratation induit le retard de prise constaté avec les bétons fabriqués avec le superplastifiant PAE. La différence de concentration en ions calcium à 10 minutes avec le superplastifiant PNS entre le mode S1 et S2 est probablement liée à l'hydratation de C_3A .

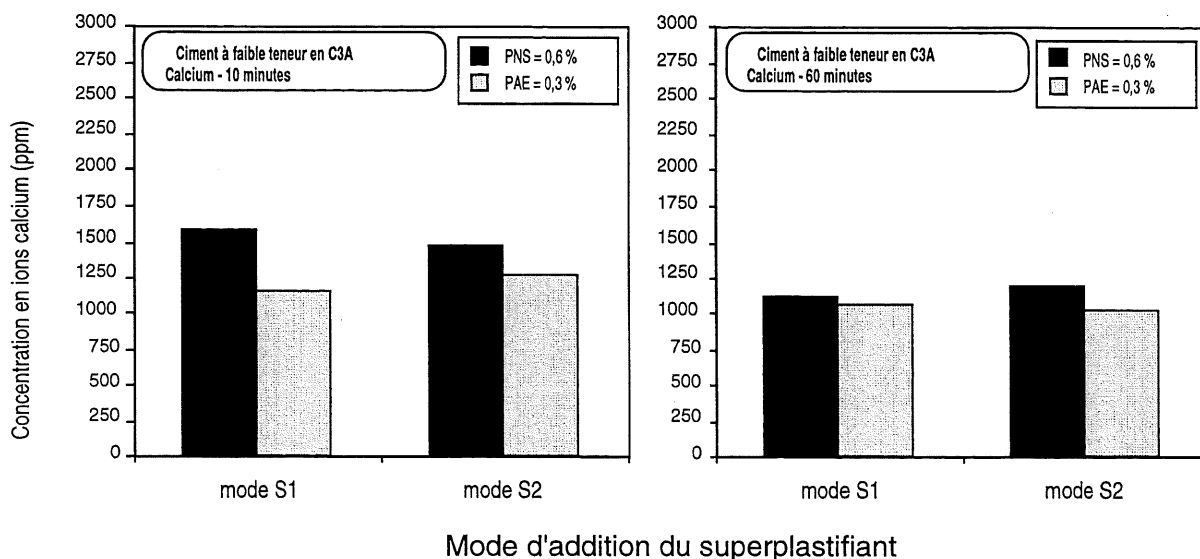
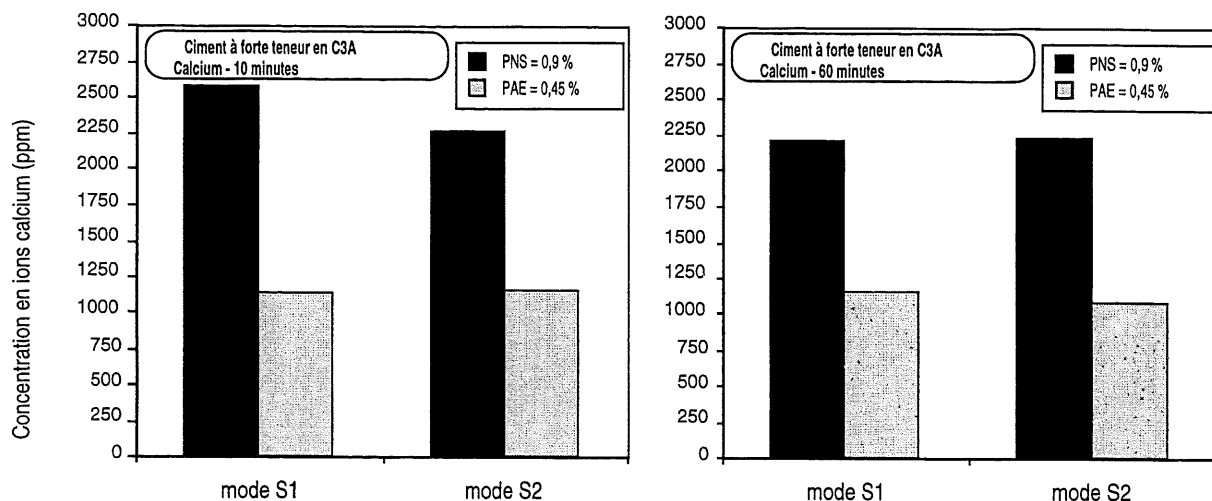


Figure 6.23 - Concentration en ions calcium à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A

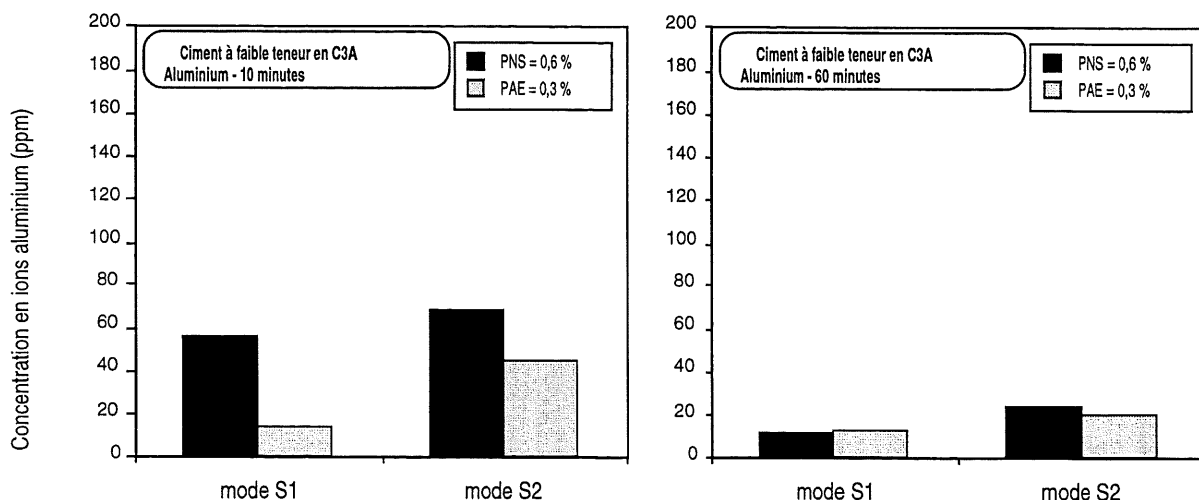


Mode d'addition du superplastifiant

Figure 6.24 - Concentration en ions calcium à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C_3A

Concentration en aluminium

Aux figures 6.25 et 6.26, on peut voir les concentrations en ions aluminium obtenues respectivement avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A . La concentration en ions aluminium, surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A , est plus élevée lorsque le superplastifiant est ajouté en différé. Cette différence est néanmoins moins sensible avec le superplastifiant PAE. En plus, par rapport au PNS, les concentrations en ions Al sont nettement plus faibles avec le superplastifiant PAE.



Mode d'addition du superplastifiant

Figure 6.25 - Concentration en ions aluminium à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A

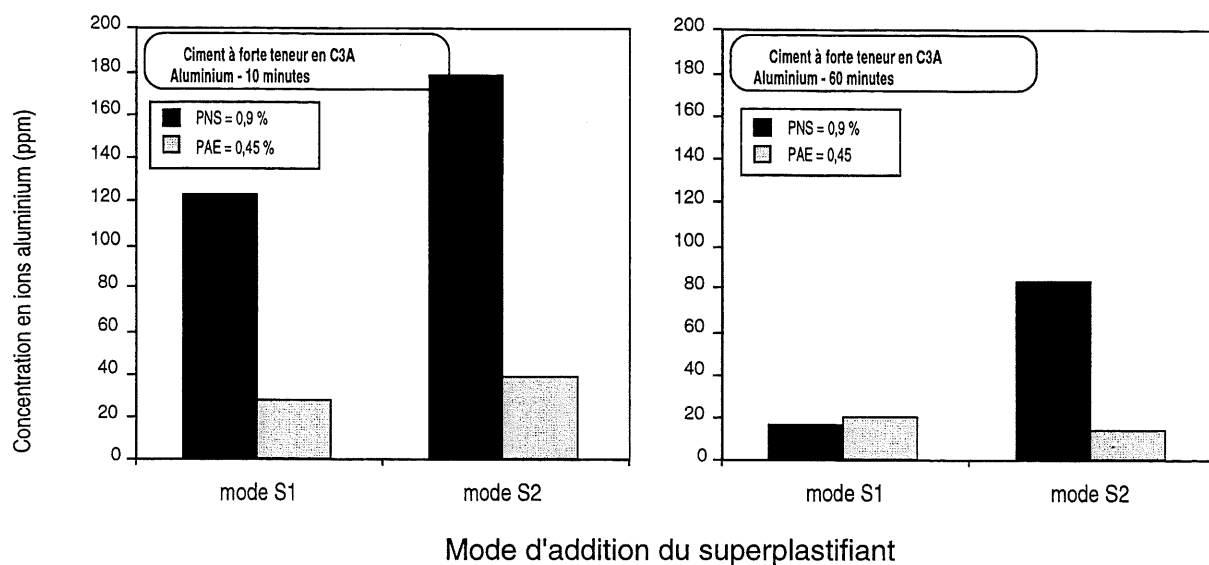


Figure 6.26 - Concentration en ions aluminium à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C₃A

Concentration en fer

Les figures 6.27 et 6.28 présentent les concentrations en fer obtenues respectivement avec les ciments à faible et à forte teneurs en C₃A. D'une part, on constate que le mode d'addition n'a aucune influence sur la concentration en fer dans la solution avec les deux superplastifiants et que, d'autre part, ces concentrations sont beaucoup plus faibles avec le superplastifiant PAE surtout avec le ciment à forte teneur en C₃A.

Concentration en ion SO₄²⁻

Les figures 6.29 et 6.30 donnent les concentrations en ions SO₄²⁻ obtenues respectivement avec les ciments à faible et à forte teneurs en C₃A. Le mode d'addition n'a aucun effet sur la concentration en ions SO₄²⁻ dans la solution avec les deux superplastifiants. Les concentrations sont les mêmes avec le ciment à faible teneur en C₃A alors qu'elles sont légèrement supérieures avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C₃A. Il est à noter, que la concentration du soufre qui provient du superplastifiant PNS restant dans la solution a été retranchée de la valeur fournie par ICP.

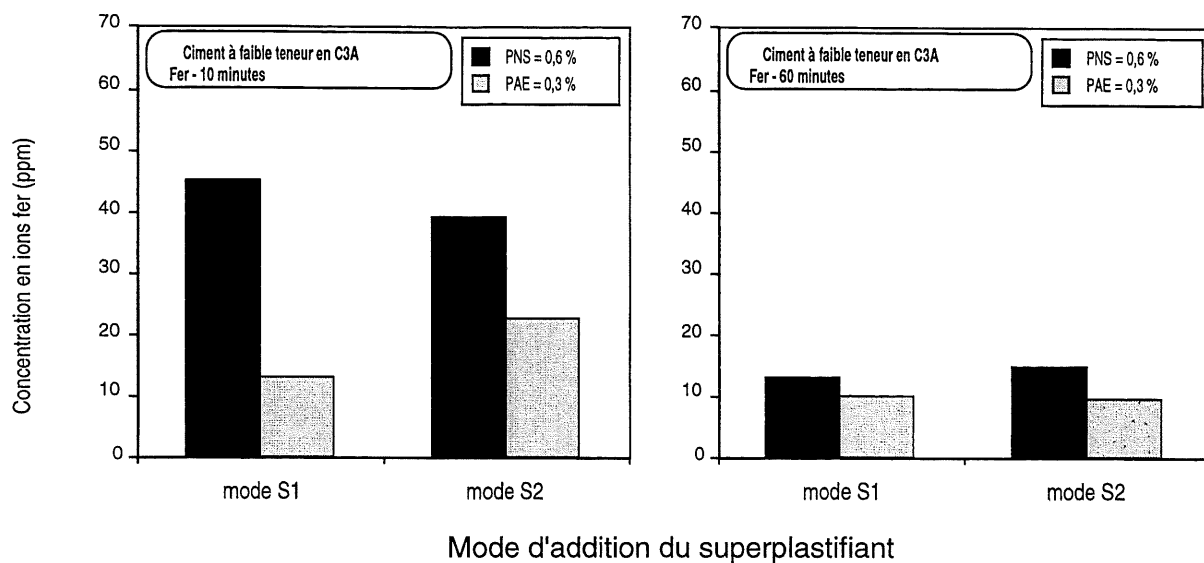


Figure 6.27 - Concentration en fer à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C₃A

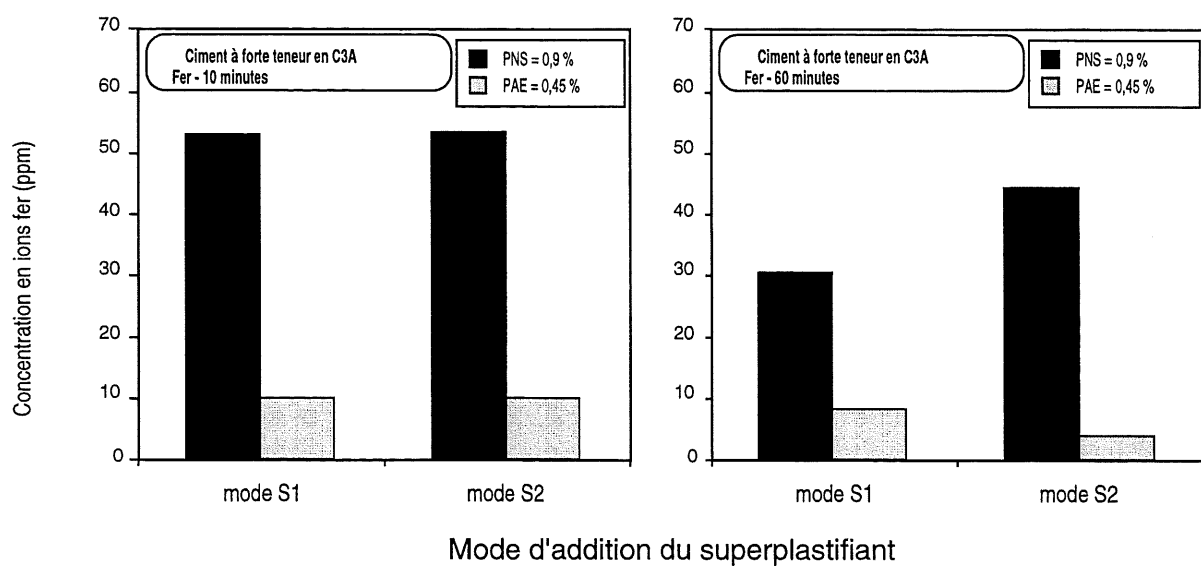


Figure 6.28 - Concentration en fer à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C₃A

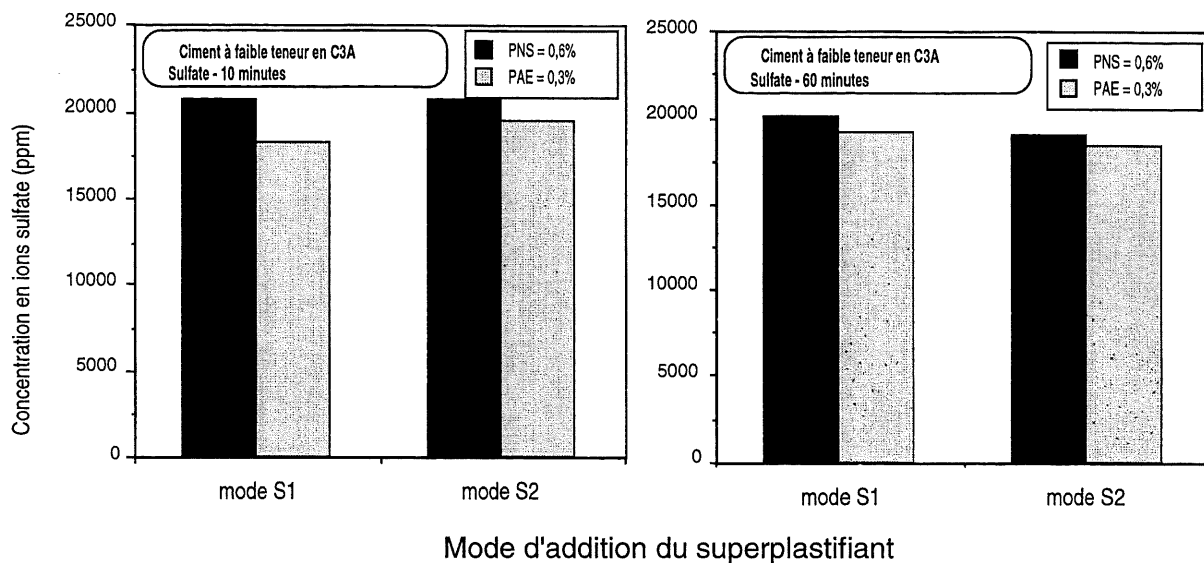


Figure 6.29 - Concentration en ions sulfate à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C₃A

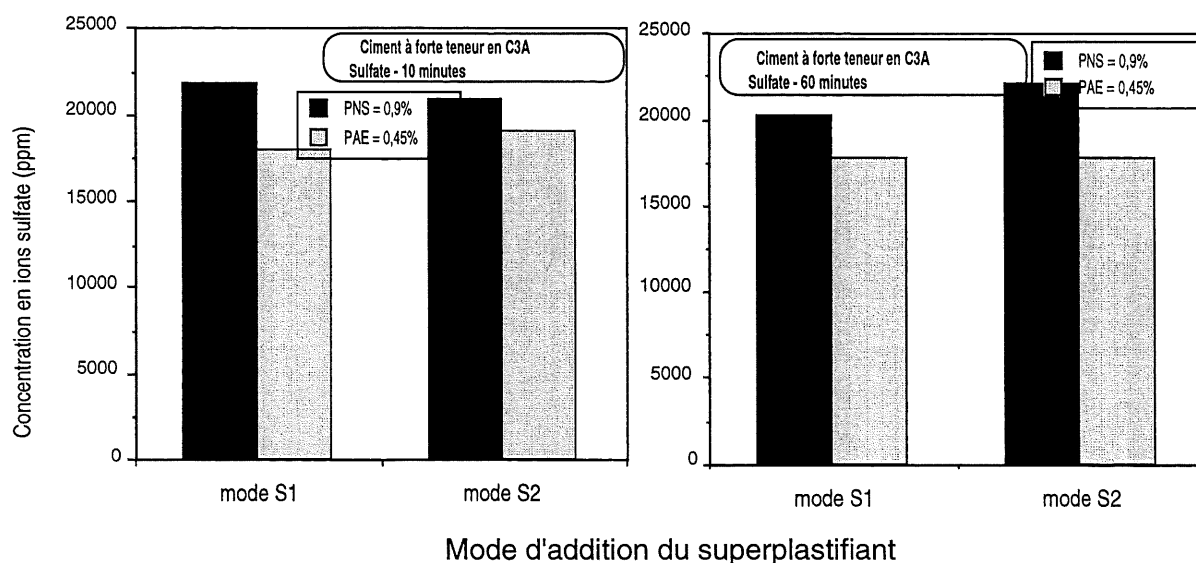


Figure 6.30 - Concentration en ions sulfate à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C₃A

Concentration en sodium

Les figures 6.31 et 6.32 donnent les concentrations en sodium obtenues respectivement avec les ciments à faible et à forte teneurs en C₃A. Le mode d'addition n'a aucun effet sur la concentration en sodium dans la solution avec les deux

superplastifiants et les concentrations sont à peu près les mêmes avec les deux superplastifiants. Il est à noter, que la quantité de sodium apportée par le superplastifiant PNS et qui reste dans la solution a été retranchée de la valeur fournie par ICP.

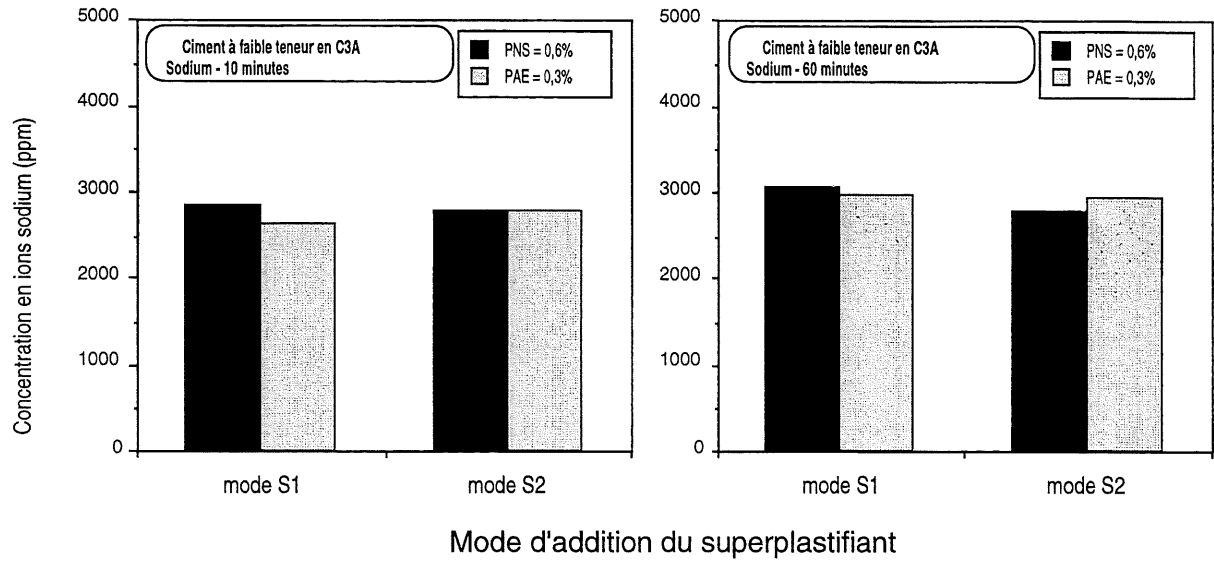


Figure 6.31 - Concentration en ions sodium à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C₃A

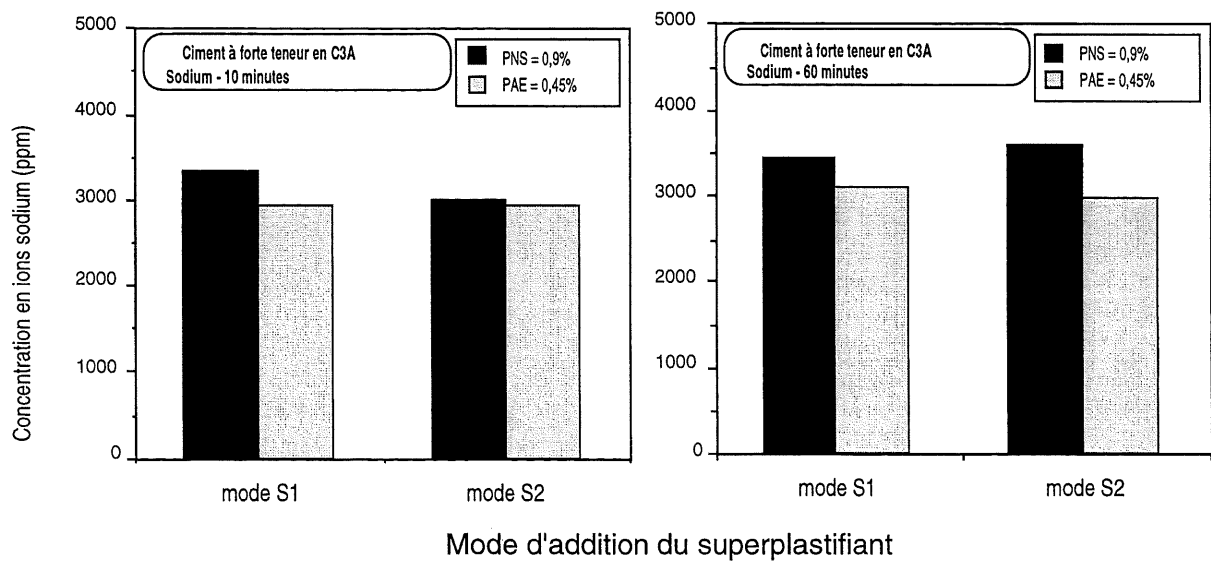
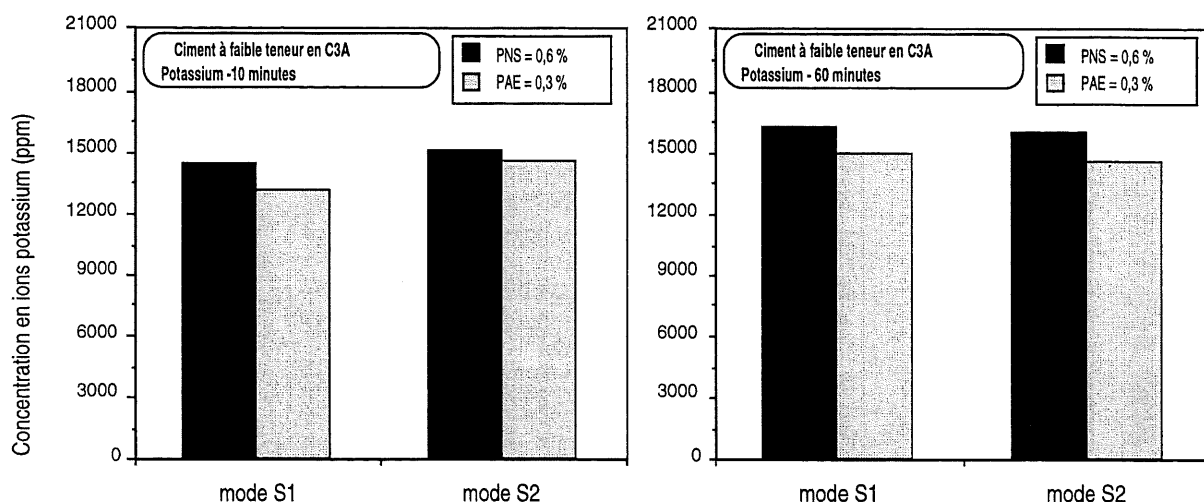


Figure 6.32 - Concentration en ions sodium à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C₃A

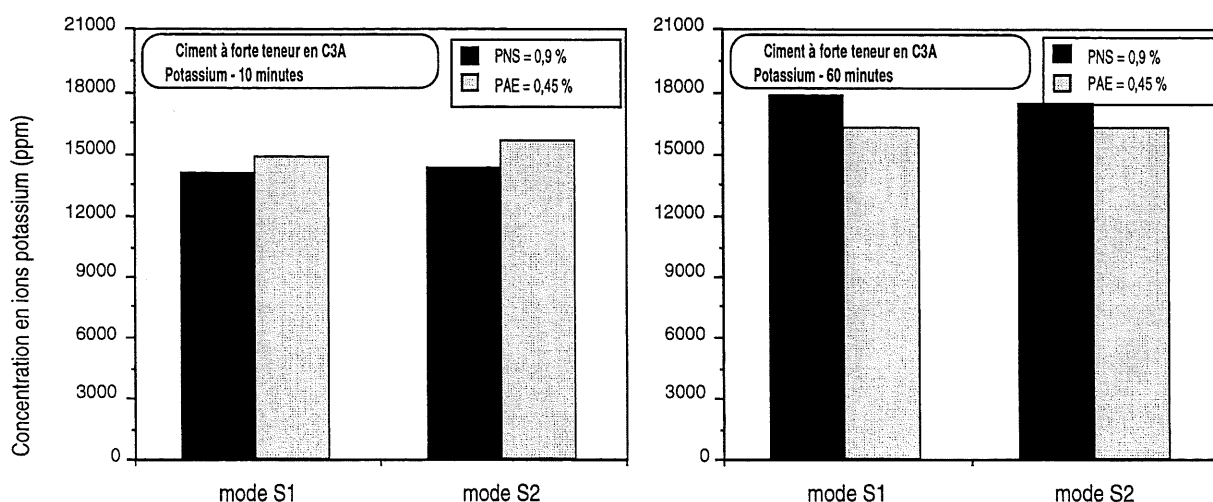
Concentration en potassium

Les figures 6.33 et 6.34 donnent les concentrations en potassium obtenues respectivement avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A . Le mode d'introduction n'a aucun effet sur la concentration en potassium dans la solution et les concentrations sont presque les mêmes avec les deux superplastifiants. Les ions potassium proviennent en majorité des sulfates alcalins du ciment.



Mode d'addition du superplastifiant

Figure 6.33 - Concentration en ions potassium à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C_3A



Mode d'addition du superplastifiant

Figure 6.34 - Concentration en ions potassium à 10 et à 60 minutes avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C_3A

La solution est beaucoup plus riche en calcium avec le superplastifiant PNS par rapport au superplastifiant PAE surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A .

La concentration en aluminium dans la solution est plus importante en mode différé surtout avec le superplastifiant PNS.

La solution est plus riche en fer avec le superplastifiant PNS par rapport au superplastifiant PAE. On ne voit aucune influence du mode d'introduction.

Aucune influence du mode d'introduction sur les concentrations en ions SO_4^{--} n'est rapportée. Les quantités sont légèrement supérieures avec le superplastifiant PNS et le ciment à forte teneur en C_3A .

Aucune influence du mode d'introduction sur les concentrations en ions sodium n'est rapportée. Les concentrations dans la solution sont presque les mêmes avec les deux superplastifiants.

La concentration en potassium dans la solution est presque la même avec les deux superplastifiants. Aucune influence du mode d'introduction n'est visible.

6.4 Conductivité électrique

Cet essai permet de suivre en continu la cinétique d'hydratation en mesurant la conductivité électrique d'une suspension. La conductivité d'une solution dépend des espèces d'ions présentes dans cette dernière. L'augmentation de la concentration de ces ions augmente la conductivité, tandis que leur précipitation sous forme de produits d'hydratation diminue cette dernière. Le conductimètre utilisé est celui développé par Vernet et Noworyta [64] pour étudier les systèmes ciment/adjuvant. La figure 6.35 présente l'évolution de la conductivité électrique durant l'hydratation d'une suspension de ciment Portland ($E/S = 4$). On peut observer les trois étapes importantes de l'hydratation [65]:

I- **Période initiale:** elle se caractérise par une dissolution rapide des composants du clinker, du sulfate de calcium et des sulfates alcalins solubles qui fait augmenter instantanément la conductivité. Après quelques minutes, la solution se sature en sulfate de calcium, en C-S-H et en ettringite. Les C-S-H commencent à précipiter.

II- **Période dormante:** les réactions se poursuivent lentement avec la formation des C-S-H et de l'ettringite. La solution s'enrichit en calcium, puisque seule la moitié du calcium dissous participe à la formation des C-S-H, l'autre reste en solution sous forme d'ions Ca^{2+} et OH^- . À cause du mécanisme de nucléation lent de la portlandite, la solution se sature en CH, ce qui augmente la conductivité du système.

- En présence d'hémihydrate, on peut observer une fausse prise qui se traduit par un plateau sur la courbe de conductivité ou par une légère diminution de la conductivité à cause de la précipitation du «gypse».
- Après un niveau critique de sursaturation, la portlandite précipite, ce qui entraîne une diminution de la conductivité. Ce moment correspond à la fin de la période dormante.

III- **Période d'accélération:** elle se caractérise par une accélération des réactions due à la précipitation du CH et une partie des ions dissous quittent la solution par précipitation, ce qui conduit à une diminution de la conductivité. Généralement, vers la fin de la prise, on peut faire face à un épuisement des ions sulfate. L'ettringite se transforme en monosulfoaluminate (AF_m) et libère des ions sulfate qui réagissent avec le C_3A en excès. D'après Vernet et Noworyta [64], le contrôle rapide du C_3A accélère la réaction du C_3S . Si le réseau cristallin du C_3A contient des alcalis, ces derniers passent en solution, ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité ou une variation de la pente.

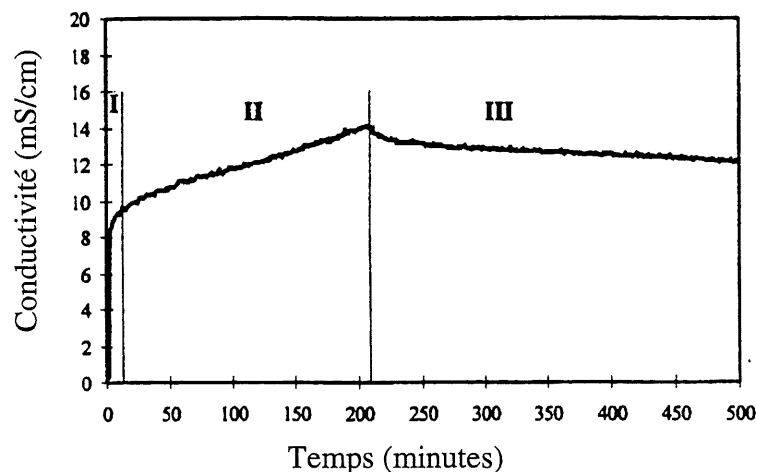


Figure 6.35 - Évolution de la conductivité électrique d'une suspension de ciment Portland ($\text{E/S} = 4$) [d'après 65]

Dans le cadre du présent programme de recherche, les essais sont réalisés sur des suspensions de ciment de rapport E/C de 2. Ce rapport E/C est le plus faible que l'on peut utiliser avec la cellule de mesure disponible au laboratoire.

6.4.1 Interactions ciment/superplastifiant

Superplastifiants PNS et PAE -- ciment à faible teneur en C_3A

La figure 6.36 présente l'évolution durant la première heure des courbes de conductivité obtenues avec le ciment à faible teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE pour les deux modes d'introduction de l'adjuvant. Il faut rappeler qu'en mode S2 l'adjuvant est introduit en différé, soit 4 minutes après le premier contact eau-ciment, alors que, en mode S1, il est introduit au début avec l'eau de malaxage.

Avant d'ajouter le superplastifiant en mode S2, la conductivité est plus élevée que dans le cas du mode S1 où l'adjuvant est déjà introduit. La présence du superplastifiant dans l'eau de gâchage bloque donc, le passage de certains ions en solution.

Cependant, au moment où l'on ajoute le superplastifiant en mode différé (mode S2), on obtient avec le PNS une légère augmentation de la conductivité que l'on peut attribuer au caractère fortement ionique du PNS. Par la suite, la pente de la courbe est moins importante que dans le cas de l'introduction en mode S1.

Au moment de l'ajout en mode différé du superplastifiant PAE, on observe une diminution de la conductivité qui peut possiblement être associée à un effet de blocage très rapide de l'hydratation.

L'évolution durant les 24 premières heures des courbes de conductivité obtenues avec le ciment à faible teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE est présentée à la figure 6.37 pour les deux modes d'introduction de l'adjuvant. Les courbes obtenues avec le superplastifiant PNS montrent que la fin de la période dormante (elle correspond au moment où la conductivité diminue par précipitation de la portlandite) est retardée lorsque le PNS est ajouté en mode différé. Par contre, avec le superplastifiant PAE le mode d'introduction n'a aucune influence sur les courbes de conductivité. Ces résultats concordent avec ceux des temps de prise sur béton ainsi qu'avec les résultats de calorimétrie sur pâte.

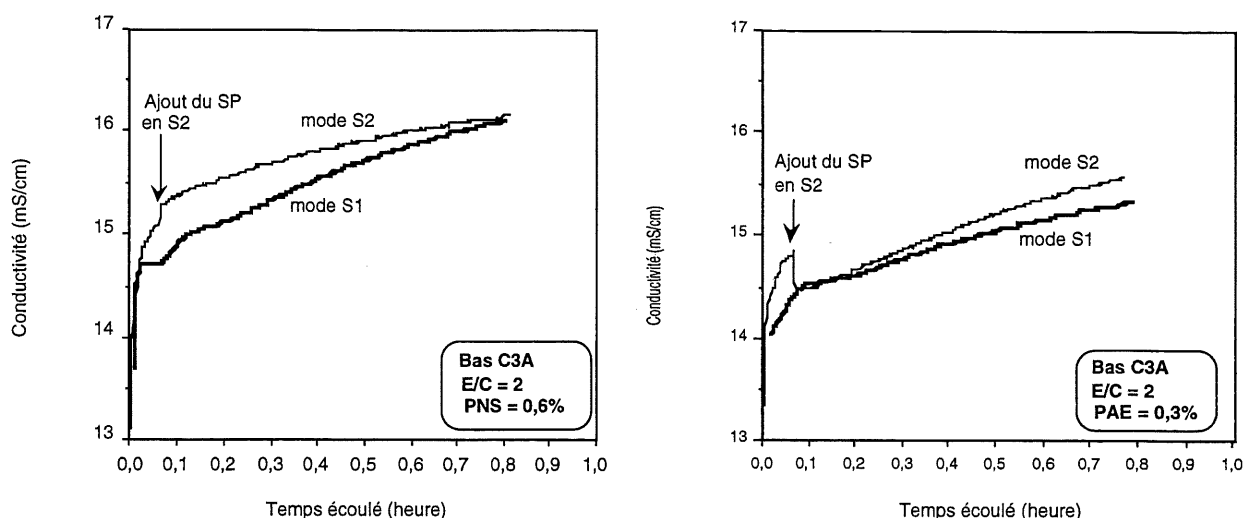


Figure 6.36 - Courbes de conductivité électrique pendant la première heure avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C₃A

Il est important de remarquer que la valeur de la conductivité à la fin de la période dormante avec le superplastifiant PNS est supérieure à celle obtenue avec le mélange témoin sans superplastifiant. La meilleure dispersion des grains de ciment en présence du PNS explique ce phénomène. Par contre, avec le superplastifiant PAE, la valeur de la conductivité à la fin de la période dormante est la même que celle du témoin sans superplastifiant. En plus, durant la période dormante, l'activité ionique est très soutenue avec le PNS alors que, pour le PAE, elle est même moins importante que pour le mélange témoin. On peut ainsi expliquer l'effet très retardateur du superplastifiant PAE par rapport au PNS.

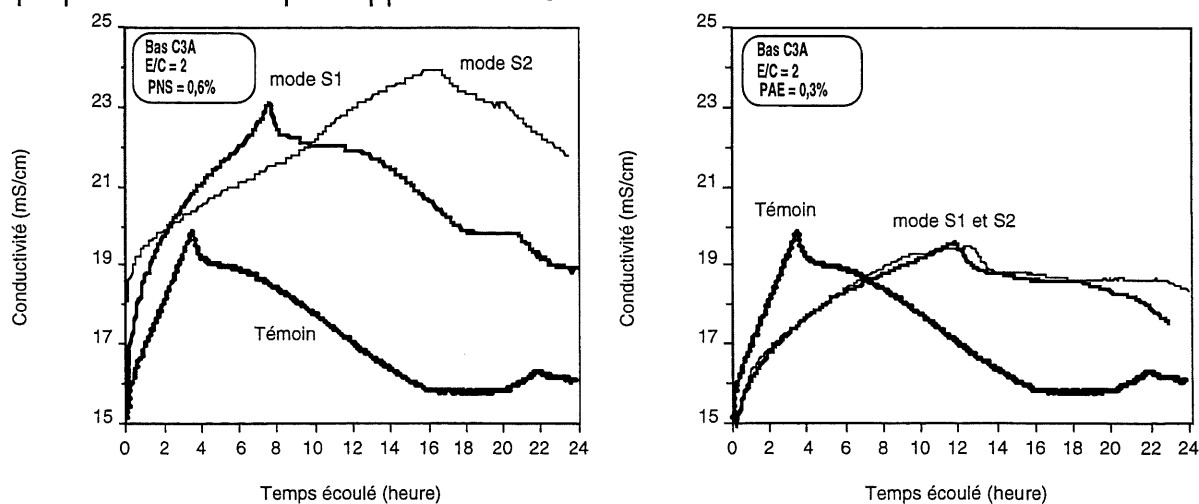


Figure 6.37 - Courbes de conductivité électrique durant les 24 premières heures avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à faible teneur en C₃A

Superplastifiants PNS et PAE et ciment à forte teneur en C₃A

Les figures 6.38 et 6.39 présentent l'évolution des courbes de conductivité obtenues avec le ciment à forte teneur en C₃A et les superplastifiants PNS et PAE respectivement sur des périodes de 1 heure et 24 heures après le premier contact eau-ciment pour les deux modes d'introduction du superplastifiant. L'évolution des courbes de conductivité est similaire à celle obtenue avec le ciment à faible teneur en C₃A. Cependant, la conductivité durant les 10 premières minutes est plus élevée avec le ciment à forte teneur en C₃A.

Avec le ciment à forte teneur en C₃A, on observe (Fig. 6.38), en mode S1 après environ 10 minutes, une diminution de la conductivité avec les deux superplastifiants. Cette diminution de la conductivité est beaucoup moins importante avec le ciment à faible teneur en C₃A et l'on n'observe pas de diminution lorsque le superplastifiant est introduit en mode différé. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation au tout début d'un produit d'hydratation avec le superplastifiant (un composé organo-minéral) et qui précipite après quelques minutes.

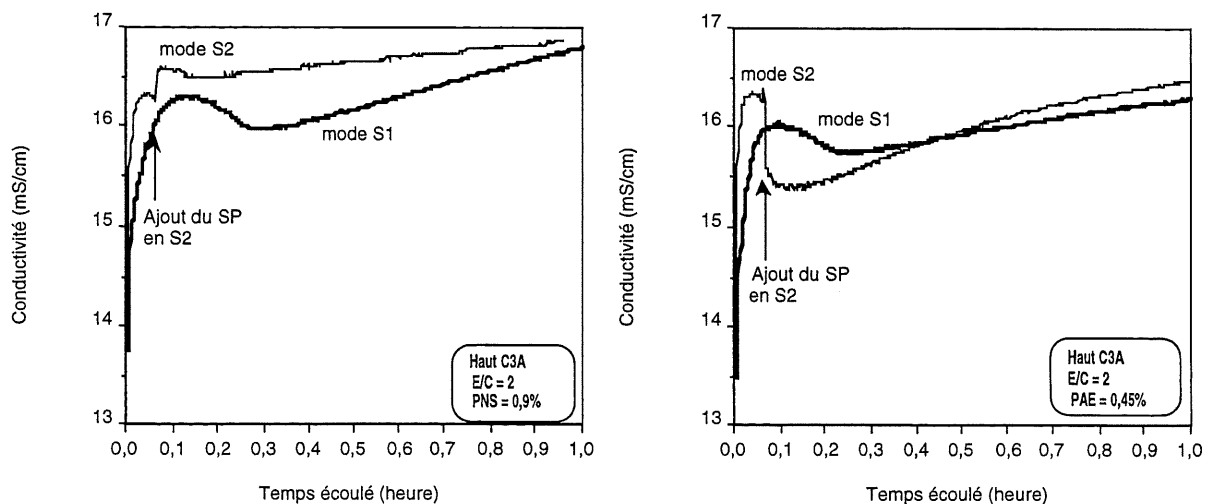


Figure 6.38 - Courbes de conductivité électrique pendant la première heure avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C₃A

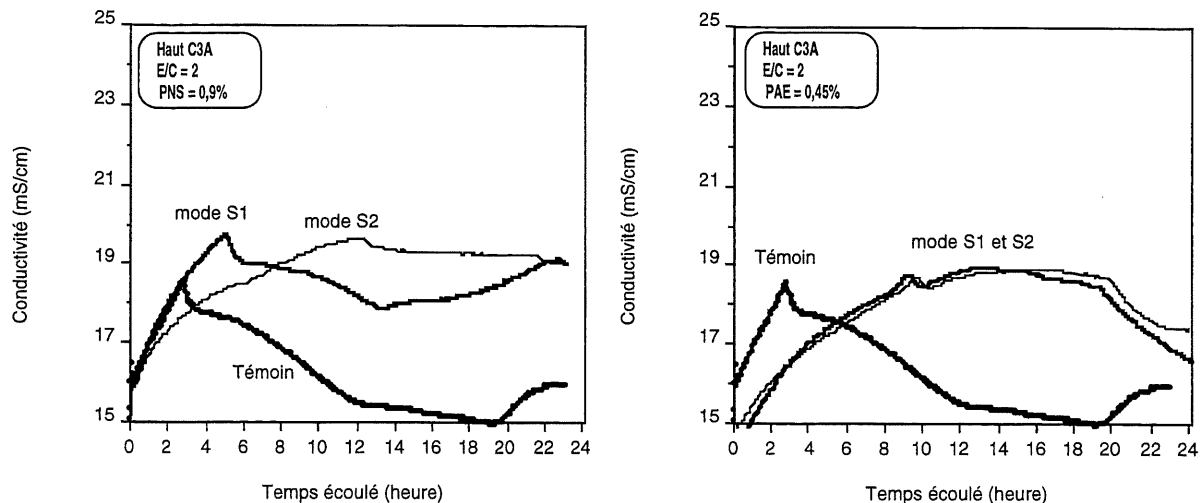


Figure 6.39 - Courbes de conductivité électrique durant les 24 premières heures avec les superplastifiants PNS et PAE et le ciment à forte teneur en C₃A

En mode différé, la conductivité initiale est plus élevée avant l'ajout du superplastifiant par rapport à celle obtenue en mode S1. Donc, il y a blocage de la mise en solution de certains ions par le superplastifiant. Ce blocage est plus important durant la première heure lorsque le superplastifiant est introduit en mode différé surtout pour le PNS.

Avec le ciment à forte teneur en C₃A, on observe, en mode S1 après 10 minutes d'hydratation, une diminution de la conductivité.

Le superplastifiant PNS introduit en mode différé prolonge la période dormante.

Le superplastifiant PAE prolonge excessivement la période dormante par rapport au superplastifiant PNS, mais on observe aucune influence du mode d'introduction.

À la fin de la période dormante, la valeur de la conductivité est nettement supérieure avec le superplastifiant PNS.

6.4.2 Interactions ciment/réducteur d'eau

Réducteurs d'eau CG et LM -- ciment à faible teneur en C₃A

À la figure 6.40, on peut voir l'évolution durant la première heure des courbes de conductivité obtenues avec le ciment à faible teneur en C₃A et les réducteurs d'eau

CG et LM pour les deux modes d'introduction de l'adjuvant. Les courbes en mode S1 montrent que la conductivité durant la première heure obtenue avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM est légèrement supérieure à celle du réducteur d'eau CG. En mode S2, au moment d'ajouter l'adjuvant, on observe une diminution rapide de la conductivité comme on l'a déjà observé avec le superplastifiant PAE. Pour le réducteur d'eau de portée moyenne LM, l'évolution des courbes de conductivité est la même entre 10 et 60 minutes. Par contre, avec le réducteur d'eau CG, l'évolution de la conductivité est plus faible en mode S2 entre 10 et 60 minutes.

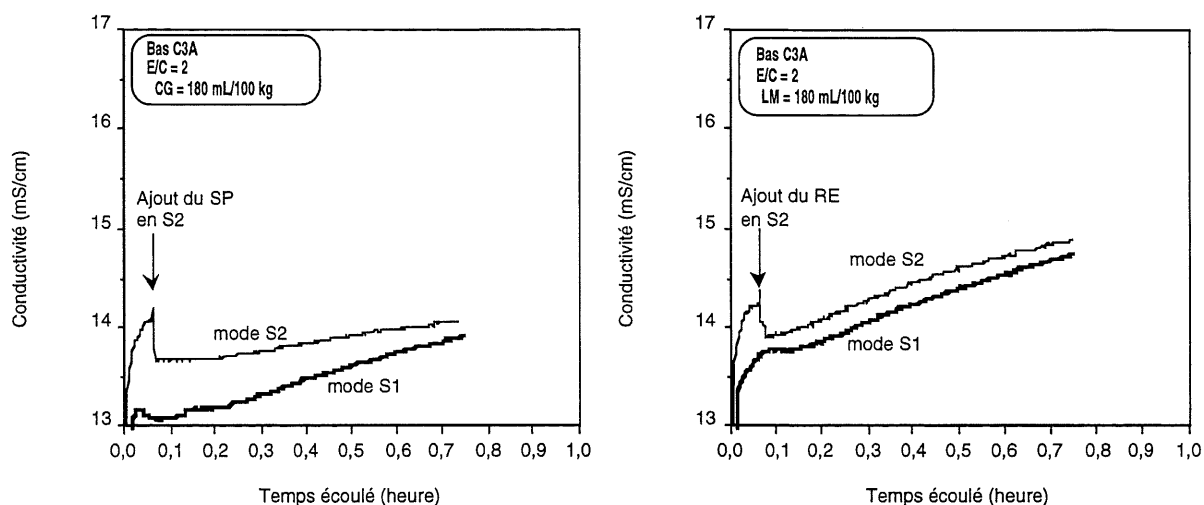


Figure 6.40 - Courbes de conductivité électrique pendant la première heure avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à faible teneur en C_3A

La figure 6.41 présente l'évolution durant les 24 premières heures des courbes de conductivité obtenues avec le ciment à faible teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM pour les deux modes d'introduction de l'adjuvant. Il est intéressant de voir que la valeur maximale (environ 20 mS/cm) de la conductivité est sensiblement la même pour les deux réducteurs d'eau ainsi que pour le témoin sans adjuvant. Cette valeur correspond à celle obtenue avec le superplastifiant PAE.

En ce qui concerne la fin de la période dormante, elle n'est nullement affectée par le mode d'introduction du réducteur d'eau de portée moyenne LM comme c'est le cas avec le superplastifiant PAE. Cependant, par rapport au témoin, on remarque que le réducteur d'eau LM n'est pas du tout retardateur, contrairement au superplastifiant PAE. Le réducteur d'eau CG retarde significativement la fin de la période dormante et ce retard est encore plus grand lorsque l'adjuvant est introduit en mode différé.

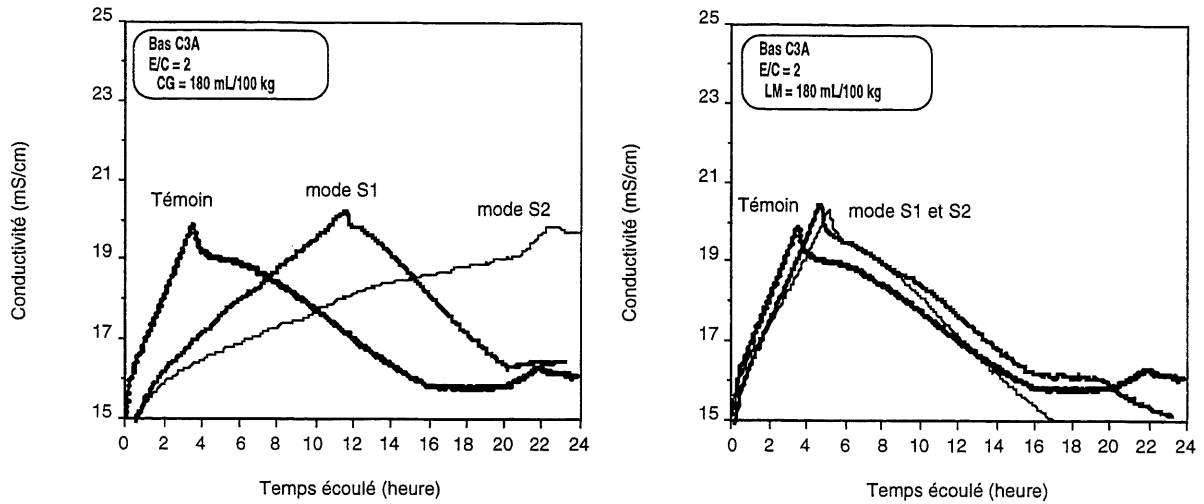


Figure 6.41 - Courbes de conductivité électrique des 24 premières heures avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à faible teneur en C_3A

Réducteurs d'eau CG et LM -- ciment à forte teneur en C_3A

Les figures 6.42 et 6.43 présentent l'évolution des courbes de conductivité obtenues avec le ciment à forte teneur en C_3A et les réducteurs d'eau CG et LM respectivement durant la première heure et les 24 premières heures après le premier contact eau-ciment pour les deux modes d'introduction de l'adjuvant. L'évolution des courbes de conductivité est similaire à celle obtenue avec le ciment à faible teneur en C_3A . Comme pour les superplastifiants en mode S1, on observe une diminution de la conductivité environ 10 minutes après le début du malaxage (Fig. 6.42). Comme on l'a déjà mentionné, cette diminution peut correspondre à la précipitation d'un produit d'hydratation (qui peut être un composé organo-minéral) qui ne se forme pas ou presque pas lorsque l'adjuvant est introduit en mode différé.

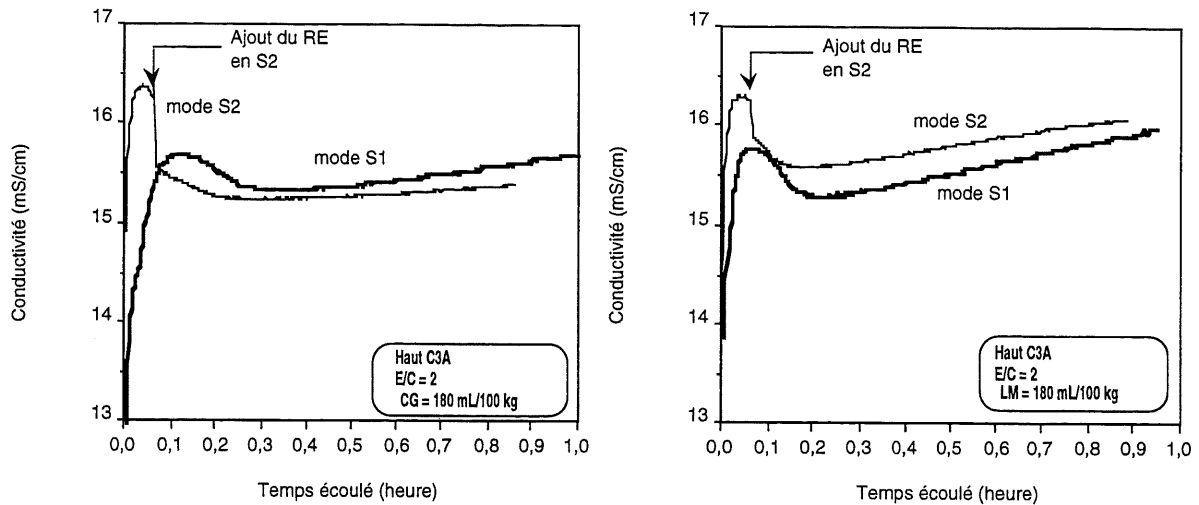


Figure 6.42 - Courbes de conductivité électrique pendant la première heure avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à forte teneur en C₃A

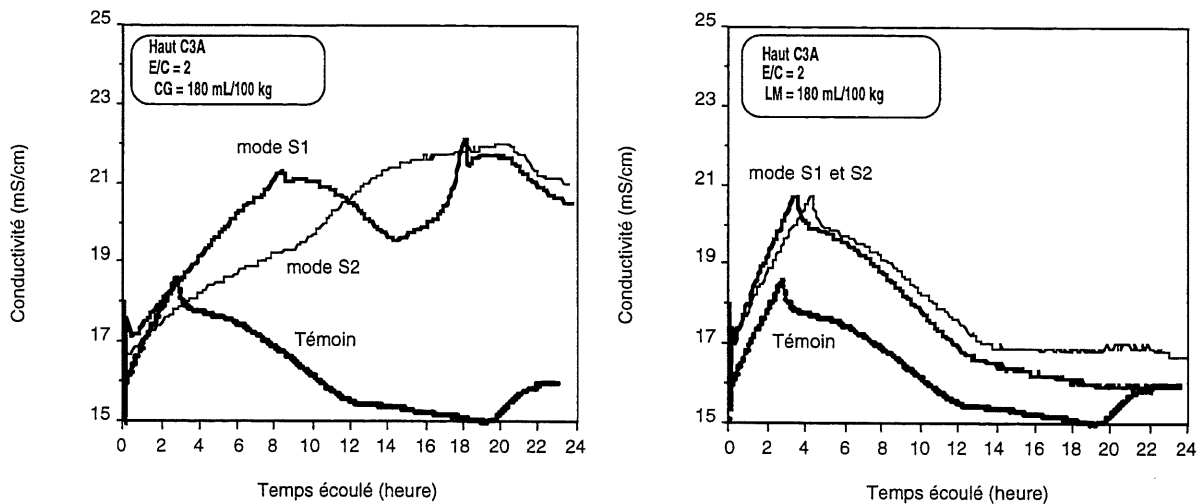


Figure 6.43 - Courbes de conductivité électrique durant les 24 premières heures avec les réducteurs d'eau CG et LM et le ciment à forte teneur en C₃A

Comme pour les superplastifiants, la conductivité initiale en mode différé est plus élevée avant l'ajout du réducteur d'eau par rapport au mode S1.

En mode différé, le réducteur d'eau ordinaire CG prolonge la période dormante en plus de retarder sa fin par rapport au réducteur d'eau de moyenne portée LM.

Le réducteur d'eau de moyenne portée LM ne retarde pratiquement pas la fin de la période dormante et le mode d'introduction n'a aucune influence sur l'allure de la courbe de conductivité.

6.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) devrait nous permettre de déterminer qualitativement les différents produits d'hydratation formés. On a utilisé un diffractomètre à poudre de type Rigatu, modèle D max/B. La radiation utilisée est celle du cuivre avec un filtre au nickel. L'acquisition des données est réalisée dans les conditions suivantes: la vitesse de balayage est de $1^\circ 2\theta/\text{minute}$, les intervalles de lecture à $0,01^\circ$ et les acquisitions sont effectuées pour un angle 2θ variant de 5 à 35° . Seules les pâtes superplastifiées ayant servi aux essais rhéologiques ont été soumises à l'essai après 10 et 60 minutes d'hydratation. On a chaque fois arrêté l'hydratation d'environ 50 ml de pâte avec de l'acétone. La notation suivante a été adoptée pour identifier les pics des différents produits présents:

- 1 pour C_3S
- 2 pour C_2S
- 3 pour C_3A
- 4 pour C_4AF
- G pour gypse
- H pour hémihydrate
- A pour anhydrite
- E pour ettringite
- C pour calcite
- Q pour quartz
- S pour syngénite

Superplastifiant PNS

La figure 6.44 présente les spectres de DRX obtenus après 10 et 60 minutes d'hydratation pour les deux modes d'introduction du superplastifiant PNS. On peut faire les observations suivantes:

⇒ *Après 10 et 60 minutes d'hydratation*

- il y a plus de gypse en mode S2
- il y a plus d'ettringite en mode S1

⇒ *Après 60 minutes d'hydratation*

- aucune trace de gypse en mode S1 avec le ciment à forte teneur en C_3A
- le gypse est toujours présent avec le ciment à faible teneur en C_3A

Superplastifiant PAE

La figure 6.45 présente les spectres de DRX obtenus après 10 et 60 minutes d'hydratation pour les deux modes d'introduction du superplastifiant PAE. On peut faire les observations suivantes:

⇒ *Après 10 minutes d'hydratation*

- la quantité de gypse est identique en mode S1 et S2
- la quantité d'ettringite est identique en mode S1 et S2

⇒ *Après 60 minutes d'hydratation*

- apparition d'un pic d'anhydrite en mode S1 et S2 (plus important en S1)
- aucun changement en mode S2 par rapport à 10 minutes
- plus de gypse et de silicates en mode S1 avec le ciment à faible teneur en C_3A et plus de gypse en mode S2 avec le ciment à forte teneur en C_3A
- gypse toujours présent dans les deux modes S1 et S2, identique qu'à 10 minutes dans le cas du ciment faible en C_3A

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus avec le superplastifiant PNS montrent qu'en ajout différé on obtient plus de gypse et moins d'ettringite. Avec ce même superplastifiant, après 60 minutes d'hydratation, le gypse disparaît en mode S1 avec le ciment à forte teneur en C_3A .

Avec le superplastifiant PAE, le mode d'introduction ne semble pas affecter les intensités de gypse et d'ettringite après 10 minutes d'hydratation. On note la présence d'anhydrite après 60 minutes d'hydratation et l'intensité du gypse est plus forte en mode S1.

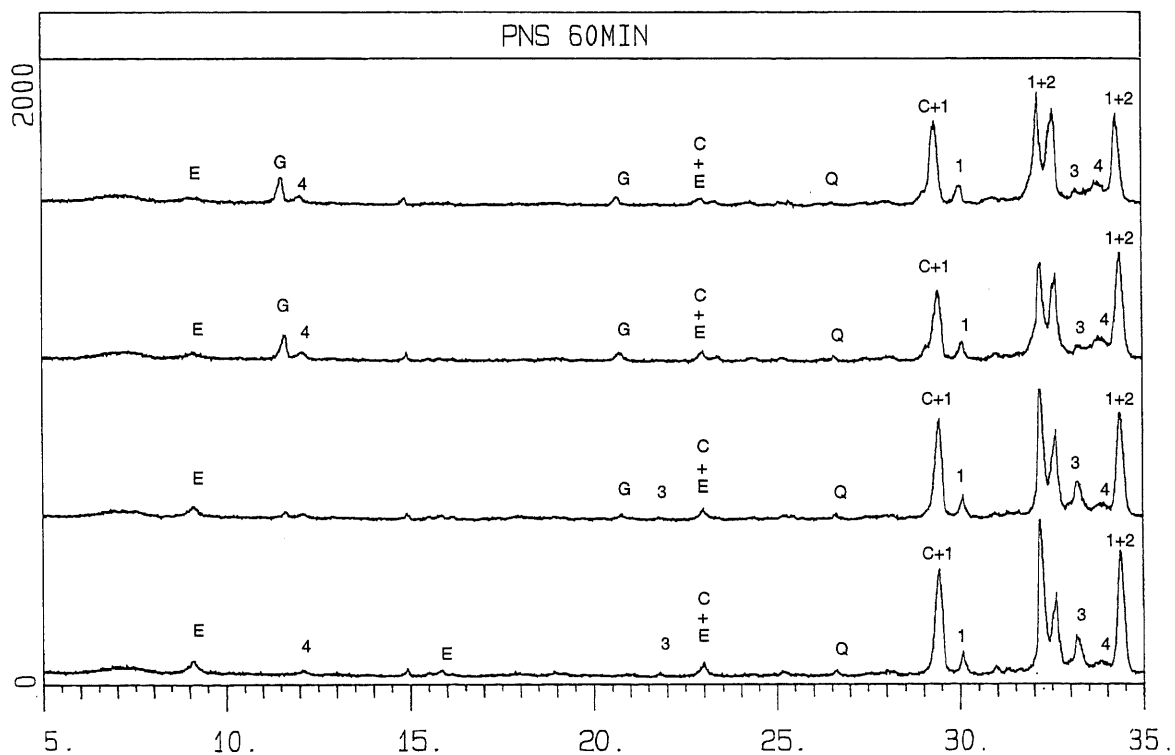
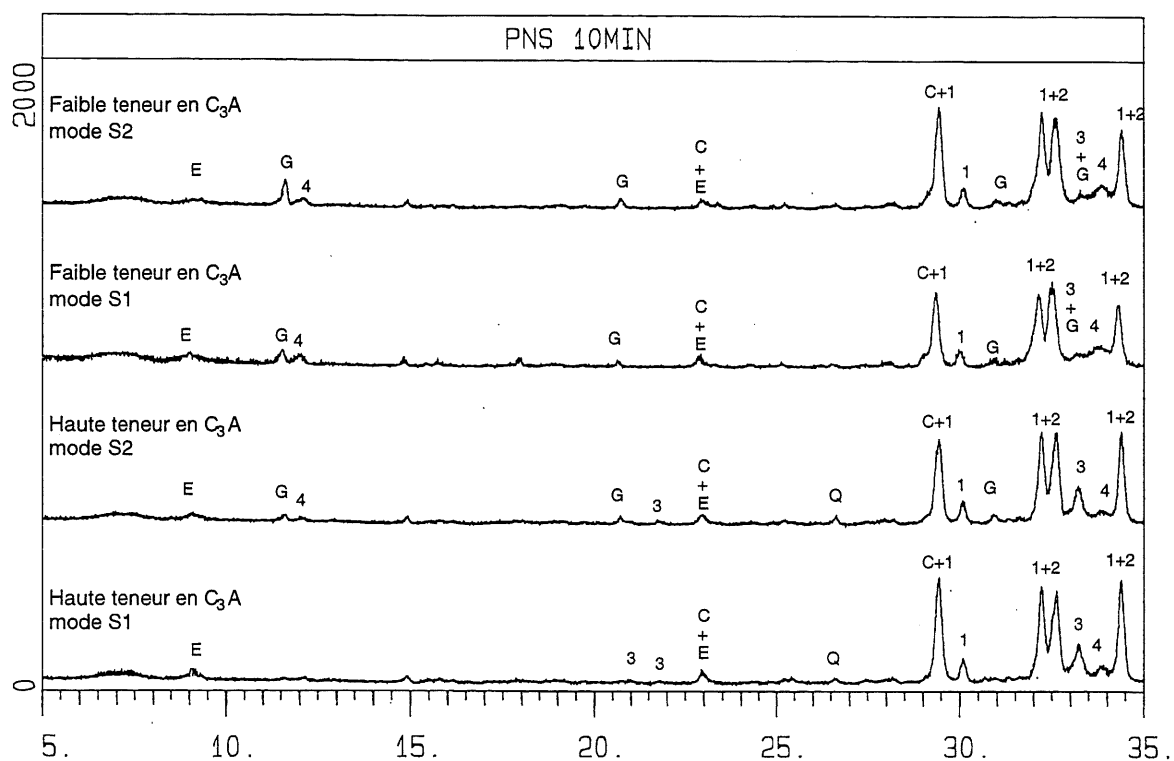


Figure 6.44 - Spectres de diffraction des rayons X à 10 minutes et à 60 minutes avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A et le superplastifiant PNS en mode d'introduction S1 et S2

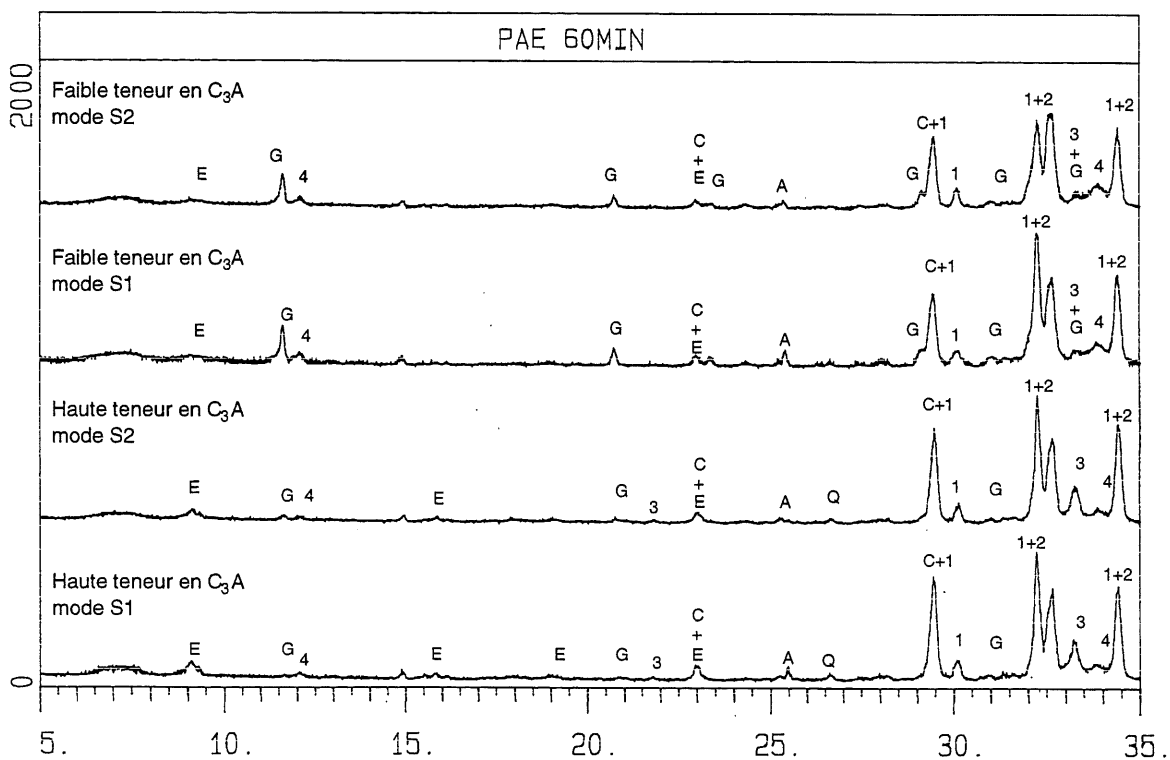
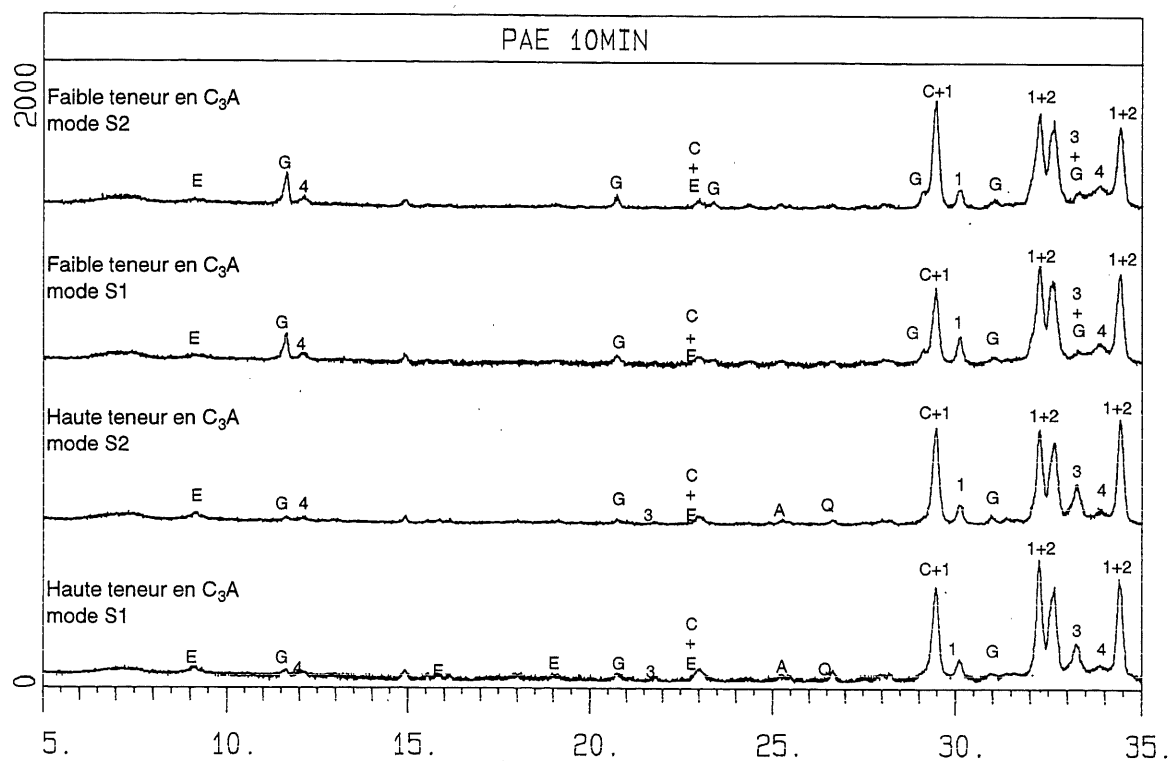


Figure 6.45 - Spectres de diffraction des rayons X à 10 minutes et à 60 minutes avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A et le superplastifiant PAE en mode d'introduction S1 et S2

6.6 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique utilisé est un JEOL de modèle JSM 840A. Les observations sont faites sur les pâtes fabriquées avec le ciment à forte teneur en C_3A et les superplastifiants PNS et PAE après 60 minutes d'hydratation.

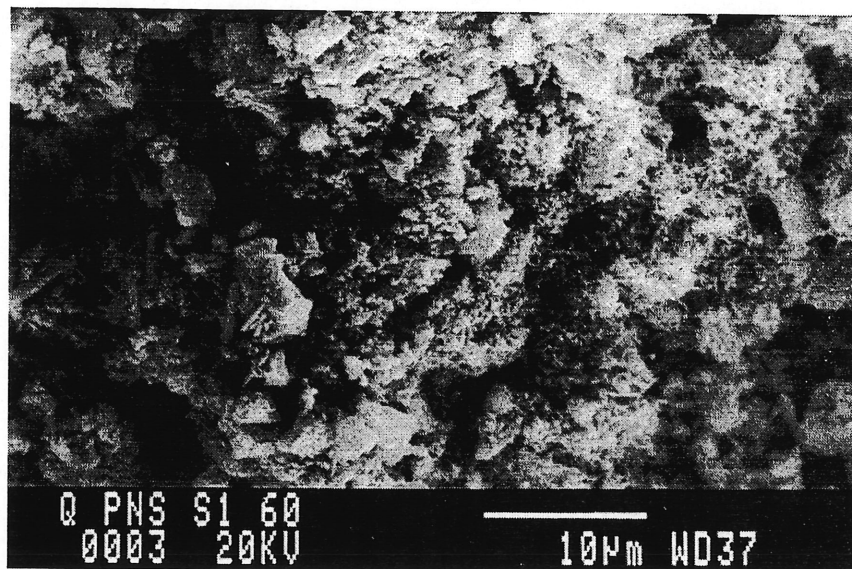
La figure 6.46 présente les micrographies obtenues avec le ciment à forte teneur en C_3A et le superplastifiant PNS en mode S1 et S2. En mode S1, on observe l'ettringite en aiguilles fines, longues et enchevêtrées alors qu'en mode S2 l'ettringite est plus dispersée sous forme d'aiguilles courtes et larges. Les particules de ciment sont liées entre elles par différents produits d'hydratation qui tapissent leur surface.

La figure 6.47 présente les micrographies obtenues avec le ciment à forte teneur en C_3A et le superplastifiant PAE en mode S1 et S2. Contrairement au superplastifiant PNS, on peut voir que, après 60 minutes d'hydratation, les surfaces des **particules de ciment sont presque totalement nues de tout produit d'hydratation**. Il n'y a aucun lien entre les grains de ciment comme si l'on observait du ciment anhydre. En mode différé, on observe la présence de certains produits d'hydratation qui se sont probablement formés avant l'ajout du superplastifiant PAE.

Certains retardateurs de prise tels que les acides carboxyliques et leurs sels, les gluconates ou les aminoacides agissent avec le ciment en formant des complexes avec les phases hydratées et empêchent l'hydratation de se poursuivre. Au contraire, le superplastifiant PAE semble agir à partir de la solution interstitielle (il ne s'adsorbe presque pas sur le grain de ciment comme on l'a montré avec l'essai COT) en inhibant toute réaction qui se ferait sur la surface des grains et en ralentissant de façon très significative le passage des différents ions, principalement le calcium, et en ralentissant leur précipitation. Le gain de maniabilité important apporté par le superplastifiant PAE s'explique de la façon suivante:

- absence de ponts ou de liens entre les grains de ciment durant les premières heures qui suivent le malaxage (explique aussi le retard de prise);
- le superplastifiant PAE reste disponible dans la solution interstitielle pour disperser les grains de ciment et, d'après Uchikawa et coll. [32], l'effet dispersant du PAE serait essentiellement attribué à une répulsion stérique.

Mode S1



Mode S2

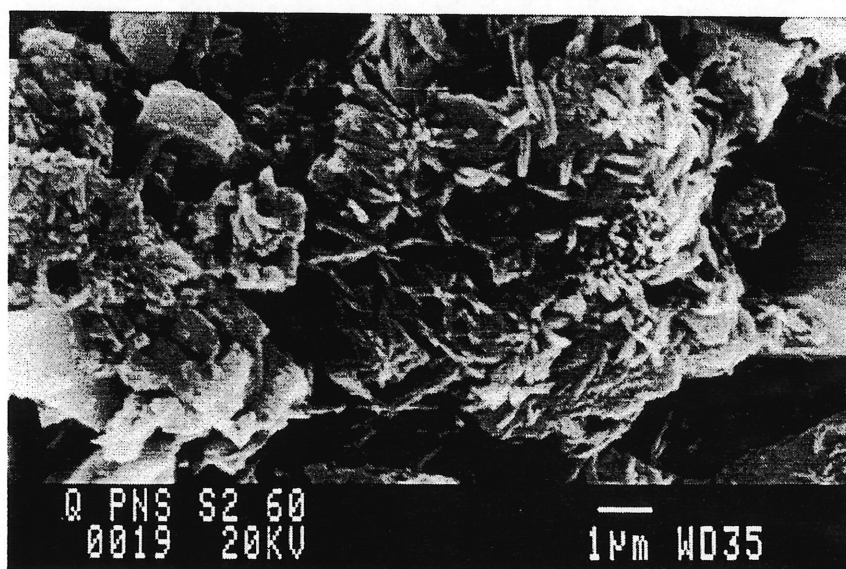
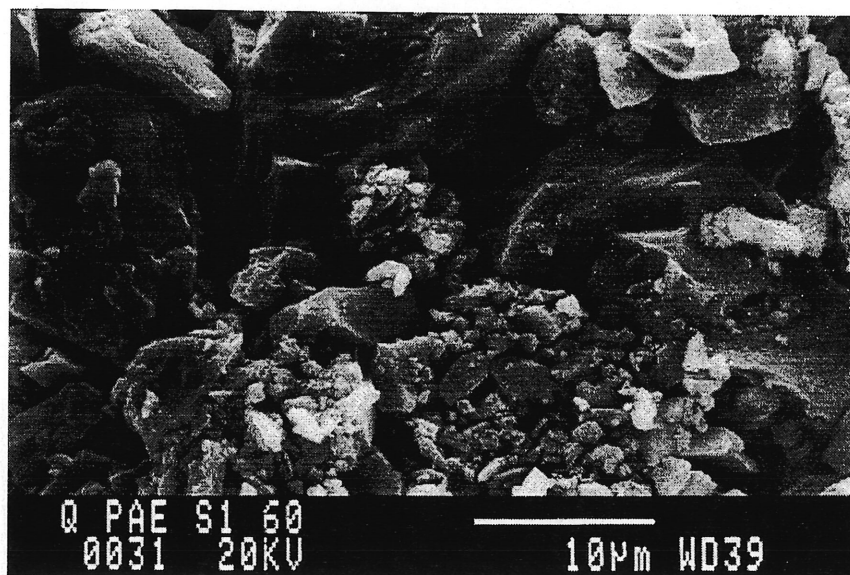


Figure 6.46 - Micrographies après 1 heure d'hydratations des pâtes fabriquées avec le ciment à forte teneur en C_3A et le superplastifiant PNS en mode S1 et S2

Mode S1



Mode S2

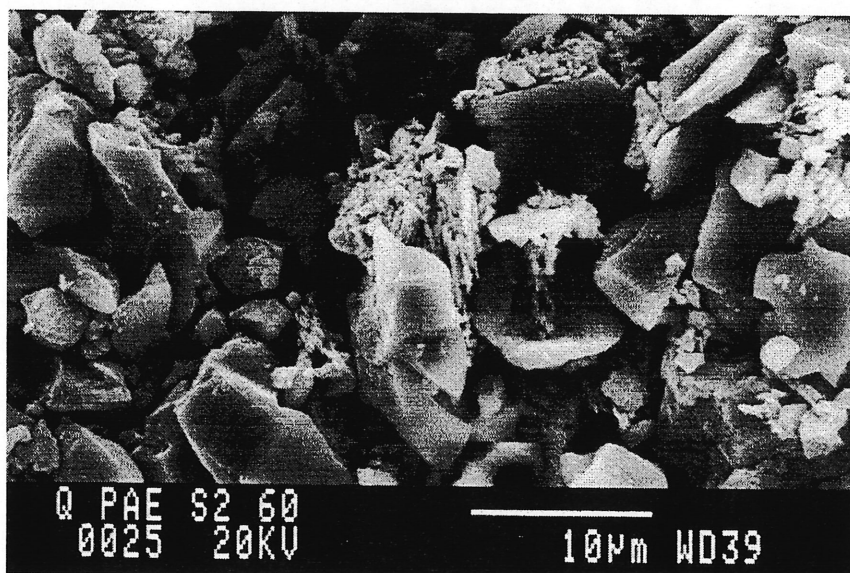


Figure 6.47 - Micrographies après 1 heure d'hydratation des pâtes fabriquées avec le ciment à forte teneur en C₃A et le superplastifiant PAE en mode S1 et S2

Les aiguilles d'ettringite sont finement cristallisées, longues et enchevêtrées lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode S1. En mode différé, elles sont moins denses, plus courtes et larges.

Avec le superplastifiant PAE, les surfaces des grains de ciment sont totalement nues de tout produit d'hydratation et ressemblent à une microstructure de grains de ciment anhydres. En mode différé, on note la présence de quelques produits d'hydratation qui se sont probablement formés avant l'introduction du superplastifiant PAE.

6.7 Synthèse des résultats

Afin de mieux comprendre les interactions entre le ciment et les adjuvants dispersants de même que l'influence du mode d'introduction des adjuvants sur ces interactions, l'auteur de la présente étude donne une explication basée sur les différents résultats obtenus dans ce chapitre et dans le chapitre 5.

Au chapitre 5, on a remarqué que la rhéologie des bétons et des pâtes est meilleure lorsque l'on ajoute le superplastifiant PNS en mode différé. Cet effet est plus significatif avec le ciment à forte teneur en C_3A . Par ailleurs, le temps de prise du béton est légèrement retardé lorsque l'on ajoute le superplastifiant PNS en mode différé.

Dans le cas de l'utilisation du superplastifiant PAE, son mode d'introduction n'affecte nullement la rhéologie du béton. Les essais sur pâte ont même montré, qu'en mode différé, il y a une augmentation de la viscosité dans le temps, contrairement au superplastifiant PNS. Par ailleurs, le temps de prise est fortement retardé avec le superplastifiant PAE par rapport au superplastifiant PNS.

Pour les réducteurs d'eau, l'ajout en mode différé produit un certain effet bénéfique sur la rhéologie et dépend aussi du dosage surtout avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM. Dans le cas du ciment à forte teneur en C_3A , le temps de prise est fortement retardé lorsque le réducteur d'eau ordinaire CG est ajouté en mode différé, alors que l'on ne remarque aucune différence avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM. Dans tous les cas, le réducteur d'eau ordinaire CG retarde plus la prise que le réducteur d'eau de portée moyenne LM.

Superplastifiant PNS

Le comportement du superplastifiant PNS dépend surtout de son interaction avec les premiers produits d'hydratation du ciment. Il ressort de l'analyse des résultats de cette étude que l'interaction du superplastifiant PNS avec le ciment est remarquablement différente dans le cas où l'ajout du superplastifiant PNS est différé de quelques minutes (mode S2) par rapport au cas où il est introduit directement avec l'eau de gâchage (mode S1). L'essai du pouvoir dispersant montre une meilleure dispersion en mode différé. Lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode direct, on a remarqué la formation d'un gel blanc qui vient se déposer au dessus du ciment lorsque ce dernier floccule. Ce gel est presque inexistant lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode différé. L'analyse de ce gel montre qu'il est composé d'ettringite, de CaCO_3 et de polynaphtalène. La présence de ce gel organo-minérale indique que les interactions entre le superplastifiant PNS et les produits d'hydratation du C_3A ne sont pas les mêmes en mode direct ou en mode différé. Ce gel a déjà été identifié comme étant un produit organo-minérale formé par la combinaison de l'ettringite et du polynaphtalène [29, 74].

En mode d'introduction direct (mode S1), il semble qu'une partie du superplastifiant PNS soit consommée par la formation de ce gel. Les essais d'adsorption révèlent que, d'une part, la quantité de PNS adsorbée est plus importante dans le cas du ciment à forte teneur en C_3A et que, d'autre part, elle est plus faible en mode différé. Les essais d'adsorption sur phases pures montrent que, pour le C_3A , en l'absence de sulfate de calcium, le superplastifiant PNS introduit directement ou en mode différé est presque totalement adsorbé (95%) par les aluminates de calcium hydratés. Il est par contre très intéressant de remarquer que, en présence de sulfate de calcium, la quantité de PNS adsorbée est beaucoup moins importante. Elle est aussi plus faible en mode différé (environ 50%) par rapport à une introduction directe avec l'eau de gâchage. Il est donc clairement établi ici qu'il existe une grande affinité entre le premier produit d'hydratation du C_3A , c'est-à-dire l'aluminate de calcium hydraté, et le superplastifiant PNS. Cette affinité est contrebalancée par celle qui existe entre ce produit d'hydratation et les ions SO_4^{--} . Par exemple, au premier contact eau-ciment, si la solution est déficiente en ions SO_4^{--} , le premier produit d'hydratation du C_3A consommerait une grande partie du superplastifiant alors que, si la solution est bien balancée en ions SO_4^{--} , on formerait de l'ettringite et le superplastifiant PNS s'adsorberait beaucoup moins. On voit donc

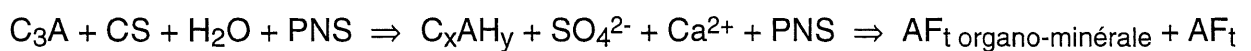
aisément l'avantage d'introduire le superplastifiant PNS en mode différé (il s'adsorberait encore beaucoup moins) pour éviter tout problème d'interaction entre les sulfates et le C_3A du ciment. Il est bon de rappeler que les problèmes de compatibilité ciment/adjuvant sont souvent liés aux sulfates présents dans le ciment.

Les essais d'adsorption sur le C_3S indiquent que, pour les dosages en PNS utilisés, l'adsorption sur le C_3S est faible par rapport à celle sur le C_3A , ce que confirme les résultats d'Uchikawa et coll. [76].

La concentration en ions aluminium dans la solution interstitielle est plus importante en mode différé qu'en mode direct. Malgré une diminution importante de ces concentrations après une heure d'hydratation, la différence entre les deux modes est toujours significative. Par ailleurs, les essais de diffraction des rayons X effectués sur ces pâtes montrent qu'une quantité plus importante d'ettringite est formée en mode direct qu'en mode différé. Cette dernière constatation est aussi confirmée par la présence plus importante de gypse dans le cas du mode différé. Après quelques minutes, la conductivité électrique en mode S1 diminue de façon sensible surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A . Il semble donc que l'introduction du superplastifiant PNS en mode S1 (ajout direct) engendre la précipitation d'une plus grande quantité d'ettringite et de produit organo-minérale. Cette ettringite finement cristallisée, abondante et enchevêtrée, comme on a pu le voir lors des analyses au microscope électronique à balayage, aura pour conséquence de diminuer les propriétés rhéologiques des bétons et des pâtes. Ce phénomène ne s'observe pas lorsque le superplastifiant PNS est introduit en mode différé (les aiguilles d'ettringite sont moins denses, moins enchevêtrées, plus courtes et plus larges).

L'analyse des résultats obtenus avec le superplastifiant à base de polynaphtalène, nous permet de proposer, pour chaque mode d'introduction du superplastifiant, un modèle mettant en évidence la réaction d'hydratation du C_3A durant les toutes premières minutes.

Mode direct (mode S1)



L'ettringite organo-minérale se forme dans la solution entre les aluminates de calcium hydratés, les sulfates et le PNS, et est responsable de la perte d'affaissement du béton. La figure 6.26 montre que la concentration en aluminium dans la solution est inférieure lorsque le superplastifiant PNS est introduit en mode direct, ce qui peut s'expliquer par la formation de cette ettringite organique que l'on ne retrouve pas en mode différé (se référer à l'essai du pouvoir dispersant Fig. 6.5). Cet ettringite organo-minérale ne contrôle pas l'hydratation du C_3A comme le fait l'ettringite minérale Aft car sa couleur parfaitement blanche (Fig. 6.5) indique que sa formation n'est pas topochemique (sur la surface des grains de ciment) mais en solution. En plus de ne pas contrôler l'hydratation du C_3A , ce gel consomme une partie importante du superplastifiant PNS et aussi des ions SO_4^{2-} .

Le modèle que proposent Aïtcin et Jolicoeur (Fig. 2.18) sur la compatibilité ciment/superplastifiant/sulfate de calcium, est repris et modifié en fonction de nos résultats. La figure 6.48 montre une concurrence entre les interactions clinker/superplastifiant d'une part et clinker/sulfate de calcium d'autre part pour le mode d'addition direct (S1).

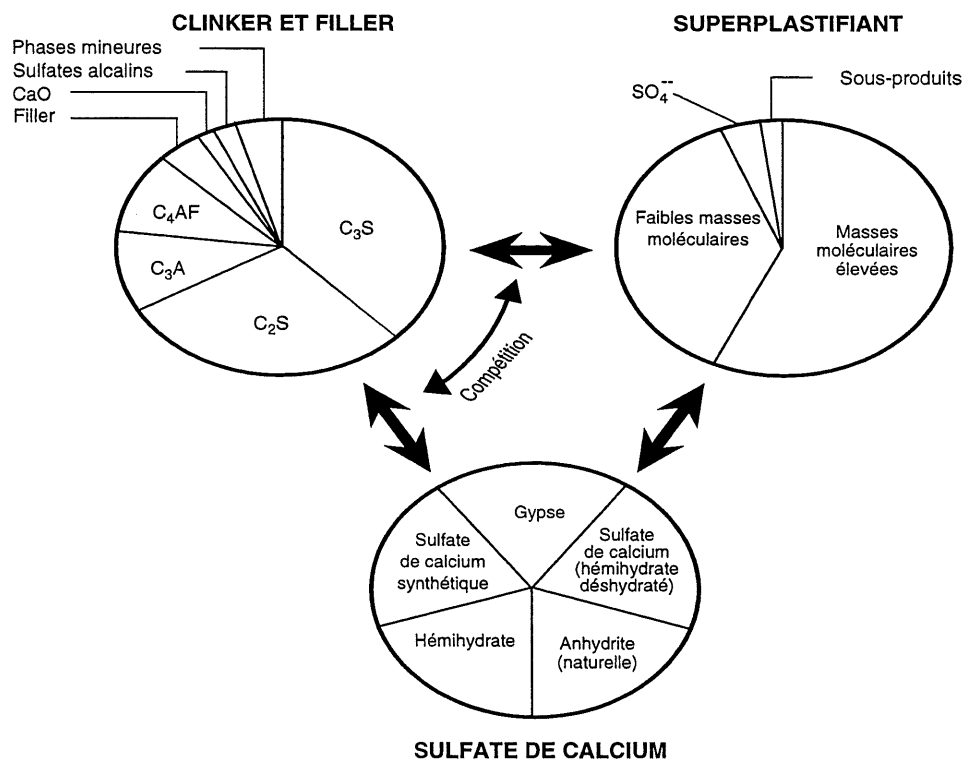


Figure 6.48 - Interactions ciment/sulfate de calcium/superplastifiant PNS - Introduction du superplastifiant en mode direct (S1)

Mode différé (mode S2)



En absence du superplastifiant PNS, seule l'ettringite minérale AF_t se forme. Le PNS introduit au tout début de la période dormante permet un meilleur maintien de l'affaissement du béton.

En mode différé, le modèle sur la compatibilité ciment/superplastifiant/sulfate de calcium présenté à la figure 6.49 montre que les interactions clinker/superplastifiant PNS sont moins importantes que les autres, et que, il y a peu de concurrence entre les interactions clinker/superplastifiant d'une part et clinker/sulfate de calcium d'autre part.

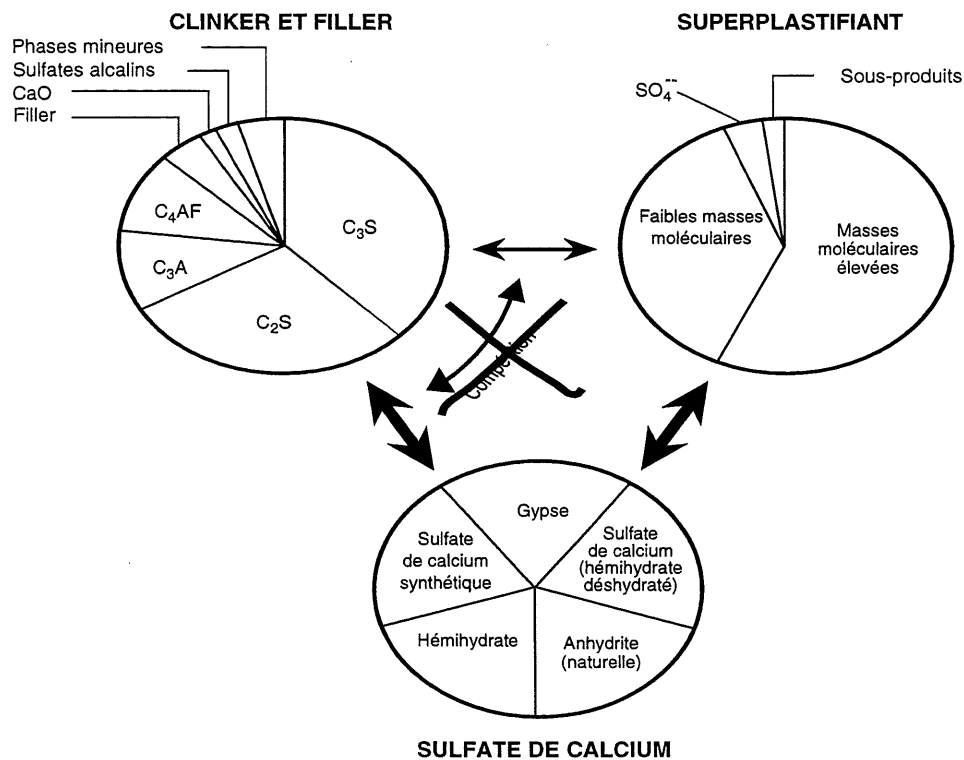


Figure 6.49 - Interactions ciment/sulfate de calcium/superplastifiant PNS - Introduction du superplastifiant en mode différé (S2)

Superplastifiant PAE

Le comportement du superplastifiant PAE est très différent de celui du superplastifiant PNS. La différence la plus significative est que le mode d'introduction du superplastifiant PAE n'affecte nullement le comportement rhéologique du béton. Le pouvoir dispersant du superplastifiant PAE n'est pas affecté par le mode d'introduction. Par ailleurs, le gel formé quand le superplastifiant PNS est introduit en mode S1 n'apparaît pas avec le superplastifiant PAE.

Les essais d'adsorption montrent que le superplastifiant PAE utilisé dans cette étude s'adsorbe beaucoup moins que le superplastifiant PNS. Par ailleurs, l'adsorption du superplastifiant PAE n'est pas fonction de la teneur en C_3A . Effectivement, le dosage en superplastifiant PAE pour fabriquer les bétons de 200 mm d'affaissement est le même (0,45% en solides) avec les ciments à faible et à forte teneurs en C_3A . Ce comportement a aussi été rapporté par Jeknavorian et coll. [75]. Les essais sur phases pures montrent que, au contact du C_3A , la quantité de superplastifiant PAE adsorbée est beaucoup moins sensible à la présence du sulfate de calcium qu'avec le superplastifiant PNS. D'ailleurs sans sulfate de calcium, environ 40% du superplastifiant PAE n'est pas adsorbé par les aluminates de calcium hydratés.

Un paramètre très important est la concentration en calcium qui est beaucoup plus élevée avec le superplastifiant PNS, surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A . La concentration en ions calcium est la même avec les deux ciments après 10 et 60 minutes d'hydratation dans le cas du superplastifiant PAE. Il semble que l'hydratation des phases du ciment, en particulier le passage des ions calcium dans la solution, soit contrôlée par la présence du superplastifiant PAE. Durant la période dormante, l'activité la plus importante est le passage des ions calcium dans la solution. Si cette activité est ralentie, elle retarderait la précipitation de la portlandite qui marque la fin de la période dormante et aussi entraînerait le blocage de l'hydratation des phases du ciment. La diminution de l'activité pendant la période dormante se reflète par une conductivité plus faible que celle du témoin. Elle est aussi beaucoup plus faible que dans le cas du superplastifiant PNS. Ce blocage est d'ailleurs bien illustré par le retard de prise important enregistré dans le cas des bétons et des pâtes avec le superplastifiant PAE ainsi que lors des essais calorimétriques. Il semble donc que l'influence la plus importante du superplastifiant PAE soit liée à son action retardatrice de l'hydratation du ciment.

L'étude au MEB après 60 minutes d'hydratation du ciment montre de façon très nette la différence entre l'influence du superplastifiant PNS et celle du superplastifiant PAE. Avec le superplastifiant PAE, le ciment présente une structure dénudée de tout produit d'hydratation surtout en mode S1. Le ciment apparaît comme s'il n'avait subi aucune hydratation. Cette constatation confirme que le superplastifiant PAE a un effet retardateur très important sur l'hydratation du ciment. Ce retard ne se fait pas par un effet de colmatage tel que celui reconnu dans le cas des retardateurs de prise ou des réducteurs d'eau ordinaires puisque aucun dépôt n'apparaît sur la surface des grains.

Réducteurs d'eau CG et LM

Les deux réducteurs d'eau analysés dans cette étude présentent des comportements différents. Le réducteur d'eau ordinaire CG s'adsorbe beaucoup moins que celui de portée moyenne LM. La conductivité du réducteur d'eau CG est plus faible que celle du témoin tandis que la conductivité du réducteur d'eau de portée moyenne LM est semblable à celle du témoin. Le réducteur d'eau ordinaire CG retarde la précipitation de la portlandite de façon significative surtout en mode différé. Le réducteur d'eau LM retarde légèrement la précipitation de la portlandite, mais il n'y a pas de différence entre les modes d'introduction S1 et S2. Le retard de prise dans le cas du réducteur d'eau CG en mode différé est confirmé par l'essai calorimétrique. Toutes ces caractéristiques expliquent le meilleur comportement rhéologique obtenu sur pâte avec le réducteur d'eau CG. En effet, la contre performance du réducteur d'eau de portée moyenne LM à faible dosage est liée au fait qu'il s'adsorbe plus que le réducteur d'eau CG, sans pour autant retarder l'hydratation du ciment. Le réducteur d'eau LM se comporte comme les superplastifiants à base de polynaphtalène ou de polymélamine quand ils sont utilisés à faible dosage. En effet, leur pouvoir dispersant est très court du fait qu'ils s'adsorbent très vite.

CHAPITRE 7

CONCLUSION

La première partie de ce travail a porté essentiellement sur l'influence du mode d'introduction de quatre adjuvants dispersants sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des bétons fabriqués avec deux ciments, l'un à faible teneur en C_3A et l'autre à forte teneur en C_3A . Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

- Le maintien de l'affaissement est meilleur lorsque le superplastifiant à base de polynaphtalène (PNS) est ajouté en mode différé, surtout dans le cas du ciment à forte teneur en C_3A . Cet effet est beaucoup moins sensible avec le superplastifiant à base de polyacrylate ester (PAE).
- Le maintien de l'affaissement par l'utilisation d'un réducteur d'eau avec le superplastifiant PNS dépend du triplet ciment/superplastifiant/réducteur d'eau. Par contre, l'ajout du réducteur d'eau en plus du superplastifiant retarde fortement la prise et affecte la résistance à 1 jour.
- Le temps de prise des bétons n'est pas affecté par le mode d'introduction du superplastifiant. Cependant, les bétons fabriqués avec le superplastifiant PAE sont fortement retardés.
- Le mode d'introduction des superplastifiants n'affecte pas la courbe de montée en température des bétons.
- Le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'affecte pas la résistance à la compression des bétons. Par contre, l'ajout du superplastifiant PAE en mode différé diminue la résistance à la compression à 28 jours des bétons surtout avec le ciment à faible teneur en C_3A . Pour sa part, le module d'élasticité n'est pas affecté par le mode d'introduction du superplastifiant.
- Les bétons fabriqués avec le superplastifiant PAE atteignent des résistances à la compression à 28 jours supérieures à ceux fabriqués avec le superplastifiant PNS. Nkinamubanzi et coll. [61] ont obtenu le même résultat à 28 jours alors que, à 91d, ils ne notent plus aucune différence.
- L'ajout différé des réducteurs d'eau amène une certaine influence bénéfique sur l'affaissement et cette influence dépend beaucoup du dosage utilisé.
- L'ajout différé des réducteurs d'eau n'affecte pas le temps de prise des bétons fabriqués avec le ciment à faible teneur en C_3A . Par contre, avec le ciment à forte teneur en C_3A , on note un retard significatif en mode différé avec le réducteur d'eau CG, ce qui n'est pas le cas avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM.

- Les courbes de montée en température des bétons ne sont pas affectées par le mode d'introduction des réducteurs d'eau CG et LM.
- Le mode d'introduction des réducteurs d'eau n'affecte pas la résistance à la compression et le module d'élasticité à 28 jours des bétons.

La deuxième partie de ce travail a porté sur une étude sur pâte qui nous a permis de vérifier les observations faites sur béton. On présente ci-dessous les résultats les plus importants.

- L'essai au cône Marsh a permis de constater l'influence bénéfique de l'ajout différé du superplastifiant sur la fluidité de la pâte. Cependant, cet essai montre plus de différence entre les deux superplastifiants PNS et PAE que la mesure de l'affaissement sur béton.

- L'ajout en mode différé du superplastifiant PNS diminue remarquablement la viscosité des pâtes fabriquées avec le ciment à forte teneur en C_3A . Par contre, le mode d'introduction du superplastifiant PNS n'a pas d'effet significatif sur la viscosité des pâtes fabriquées avec le ciment à faible teneur en C_3A . L'ajout d'un réducteur d'eau peut améliorer la viscosité lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode direct (mode S1) avec le ciment à forte teneur en C_3A .

- Le mode d'introduction du superplastifiant PAE a peu d'effet sur la viscosité des pâtes même avec le ciment à forte teneur en C_3A . Contrairement au superplastifiant PNS, les viscosités augmentent dans le temps lorsque le superplastifiant PAE est ajouté en mode différé.

- L'ajout différé des réducteurs d'eau CG et LM améliore sensiblement la viscosité des pâtes à 10 minutes seulement avec le ciment à forte teneur en C_3A . On ne note aucune différence avec le ciment à faible teneur en C_3A .

- L'essai de fluidité au cône Marsh confirme que le réducteur d'eau ordinaire CG est plus performant à faible dosage que le réducteur d'eau de portée moyenne LM.

- Il semble que l'augmentation de la viscosité dans le temps soit plus importante avec le ciment à forte teneur en C_3A lorsque le réducteur d'eau est ajouté en mode différé surtout pour le réducteur d'eau de moyenne portée LM.

- Le mode d'introduction du réducteur d'eau de moyenne portée LM n'affecte presque pas la courbe de montée en température des pâtes. On note une période dormante assez courte si on la compare à celle enregistrée avec le réducteur d'eau CG.

- Les pâtes fabriquées avec le superplastifiant PAE atteignent des résistances à la compression à 28 jours supérieures à celles des pâtes fabriquées avec le superplastifiant PNS. Pour les réducteurs d'eau, les résistances à 28 jours sont pareilles.

À la suite de l'étude sur béton et sur pâte, on a tenté d'expliquer certains aspects des interactions entre le ciment et les adjuvants dispersants. Cette partie du programme de recherche a consisté à analyser par différentes techniques (UV, COT, ICP) la solution interstitielle des différentes combinaisons étudiées ainsi que sur phase pure (C_3A et C_3S). On a également suivi l'hydratation par conductivité électrique. Les techniques de diffraction des rayons X et d'observation au microscope électronique à balayage ont permis de caractériser l'hydratation initiale des pâtes. Il ressort de ces analyses les conclusions énumérées ci-dessous.

- Le superplastifiant PNS s'adsorbe beaucoup plus que le superplastifiant PAE. Contrairement au superplastifiant PNS, le superplastifiant PAE ne s'adsorbe pas durant la première heure d'hydratation.

- Le réducteur d'eau de portée moyenne LM s'adsorbe deux fois plus que le réducteur d'eau ordinaire CG.

- L'étude sur phase pure montre que le superplastifiant PNS est totalement adsorbé par le C_3A en l'absence de sulfate de calcium alors que 40% du superplastifiant PAE reste dans la solution. Cependant, en présence de sulfate de calcium, la quantité de superplastifiant PNS adsorbée est environ 5 fois plus faible alors qu'elle est 2 fois plus faible avec le superplastifiant PAE. Les interactions entre le sulfate de calcium et les deux superplastifiants sont très faibles.

- Les interactions entre le C_3S et les deux superplastifiants sont très faibles.

- La concentration des ions calcium dans la solution est nettement inférieure avec le superplastifiant PAE surtout avec le ciment à forte teneur en C_3A .

- La concentration en aluminium est plus faible lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode différé, ce qui n'est pas le cas avec le superplastifiant PAE.

- Le mode d'introduction du superplastifiant PAE n'affecte pas la conductivité des pâtes, alors que l'ajout du superplastifiant PNS prolonge la période dormante. Le superplastifiant PAE retarde considérablement la précipitation de la portlandite.

- Les essais de conductivité électrique montrent que le réducteur d'eau ordinaire CG ajouté en mode différé retarde considérablement la précipitation de la portlandite, ce qui n'est pas le cas avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM.

- Les observations au MEB avec le superplastifiant PNS en mode S1 montrent une ettringite avec des aiguilles fines, longues et enchevêtrées alors que, en mode S2, l'ettringite est plus dispersée sous forme d'aiguilles courtes et larges. Contrairement au superplastifiant PNS, les observations faites avec le superplastifiant PAE montrent que les particules de ciment sont presque totalement dénuées de tout

produit d'hydratation. Il n'y a aucun lien entre les grains de ciment, comme si l'on observait du ciment anhydre.

Il ressort de l'analyse des résultats de ce programme de recherche que l'efficacité du superplastifiant PNS dépend de son mode d'introduction dans le béton. Lorsqu'il est ajouté en mode direct, on a remarqué la formation d'un gel blanc qui est presque inexistant lorsque le superplastifiant PNS est ajouté en mode différé. Ce gel a déjà été identifié comme étant un produit organo-minéral formé par la combinaison de l'ettringite et du polynaphtalène [29, 74]. Les essais d'adsorption révèlent que la quantité de superplastifiant PNS adsorbée est plus importante dans le cas du ciment à forte teneur en C_3A . Par contre, elle est plus faible lorsque le superplastifiant PNS est introduit en mode différé de quelques minutes dans le béton. Les essais d'adsorption sur le C_3A montrent que, en l'absence de sulfate de calcium, le superplastifiant PNS est presque totalement adsorbé (95%) par les aluminates de calcium hydratés. Il est très intéressant de remarquer que, en présence de sulfate de calcium, la quantité de superplastifiant PNS adsorbée est beaucoup moins importante. Elle est aussi plus faible en mode différé (environ 50%) par rapport à une introduction directe avec l'eau de gâchage. Il est donc clairement établi qu'il existe une grande affinité entre le premier produit d'hydratation du C_3A , c'est-à-dire l'aluminate de calcium hydraté, et le superplastifiant PNS. Cette affinité est contrebalancée par celle qui existe entre ce produit d'hydratation et les ions SO_4^{--} . Au tout début de l'hydratation, si la solution est déficiente en ions SO_4^{--} , le premier produit d'hydratation du C_3A consommera une grande partie du superplastifiant alors que, si la solution contient suffisamment d'ions SO_4^{--} , on forme de l'ettringite et le superplastifiant PNS s'adsorbe alors beaucoup moins. Il est donc avantageux d'introduire le superplastifiant PNS quelques minutes en différé (il s'adsorbera encore beaucoup moins) pour éviter tout problème d'interaction entre les sulfates et le C_3A du ciment. Il est bon de rappeler que les problèmes de compatibilité ciment/adjuvant sont souvent liés aux sulfates présents dans le ciment. La diffraction des rayons X montre que la quantité d'ettringite formée est plus importante en mode direct qu'en mode différé, ce qui est aussi confirmé par la présence plus importante de gypse dans le cas du mode différé. Lorsque le superplastifiant PNS est introduit en mode direct, on observe, après quelques minutes, une diminution de la conductivité électrique. Il semble donc que l'introduction du superplastifiant PNS en mode direct engendre la précipitation d'une plus grande quantité d'ettringite et de produit organo-minéral. Cette ettringite, finement cristallisée, abondante et enchevêtrée comme on a pu le constater par l'analyse au microscope électronique à balayage, aura pour conséquence de diminuer les propriétés

rhéologiques des bétons et des pâtes. Ce phénomène n'est pas observé lorsque le superplastifiant PNS est introduit en mode différé (les aiguilles d'ettringite sont moins denses, moins enchevêtrées, courtes et larges).

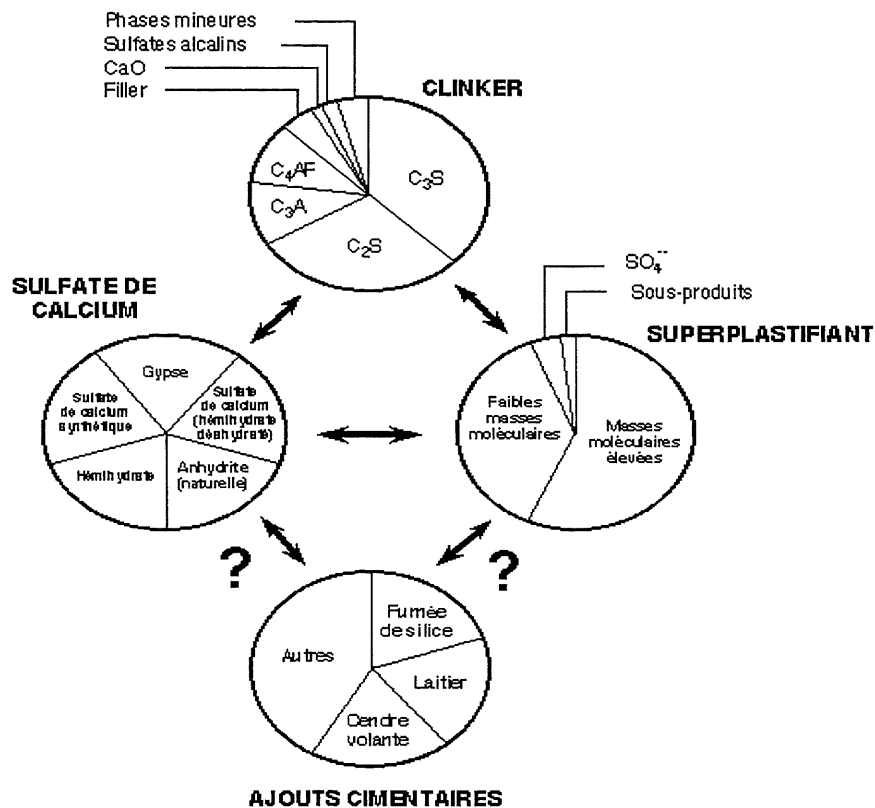
Le comportement du superplastifiant PAE est très différent de celui du superplastifiant PNS. La différence la plus significative est sans nul doute que le mode d'introduction du superplastifiant PAE affecte très peu son efficacité et son interaction sur l'hydratation du ciment. Le gel formé lorsque le superplastifiant PNS est introduit en mode S1 n'apparaît pas avec le superplastifiant PAE. Les essais d'adsorption montrent que le superplastifiant PAE utilisé dans cette étude s'adsorbe, mais beaucoup moins que le superplastifiant PNS. Par ailleurs, l'adsorption du superplastifiant PAE n'est pas fonction de la teneur en C_3A du ciment. Ce comportement a aussi été constaté par Jeknavorian et coll. [75]. Les essais sur phase pure montrent que, au contact du C_3A , la diminution de la quantité de superplastifiant PAE adsorbée est beaucoup moins sensible à la présence du sulfate de calcium que le superplastifiant PNS. Un paramètre très important est la très faible concentration en calcium dans la solution. Il semble que l'hydratation des phases du ciment, et en particulier le passage des ions calcium dans la solution, soient contrôlés par la présence du superplastifiant PAE. Ce blocage est d'ailleurs bien illustré par le retard de prise important enregistré dans le cas des bétons et des pâtes avec le superplastifiant PAE ainsi que dans les essais calorimétriques. Il semble donc que l'influence la plus importante du superplastifiant PAE soit liée à son action retardatrice de l'hydratation du ciment. L'étude au MEB après 60 minutes d'hydratation du ciment montre de façon très nette la différence entre l'influence du superplastifiant PNS et celle du superplastifiant PAE. Avec le superplastifiant PAE, le ciment présente une structure dénudée de tout produit d'hydratation. Le ciment apparaît comme s'il n'avait subi aucune hydratation. Cette constatation confirme que le superplastifiant PAE a un effet retardateur très important sur l'hydratation du ciment. Ce retard ne se fait pas par un effet de colmatage tel que celui reconnu dans le cas des retardateurs de prise ou des réducteurs d'eau ordinaires puisque aucun dépôt n'apparaît sur la surface des grains.

Les deux réducteurs d'eau analysés dans cette étude ont des comportements différents. Le réducteur d'eau ordinaire CG s'adsorbe beaucoup moins que celui de portée moyenne LM. La conductivité électrique révèle que le réducteur d'eau ordinaire CG retarde la précipitation de la portlandite de façon significative surtout en

mode différé. Le réducteur d'eau LM retarde légèrement la précipitation de la portlandite, mais il n'y a pas de différence entre les modes d'introduction S1 et S2. Le retard de prise dans le cas de réducteur d'eau ordinaire CG en mode différé est confirmé par l'essai calorimétrique. Toutes ces caractéristiques expliquent le meilleur comportement rhéologique obtenu sur pâte avec le réducteur d'eau CG. En effet, la contre performance obtenu sur pâte avec le réducteur d'eau de portée moyenne LM à faible dosage est liée au fait qu'il s'adsorbe plus que le réducteur d'eau CG sans pour autant retarder l'hydratation du ciment. Le réducteur d'eau LM se comporte comme les superplastifiants à base de polynaphtalène ou de polyméla mine quand ils sont utilisés à faible dosage.

RECOMMANDATIONS

- 1- Étudier l'influence du mode d'introduction des superplastifiants sur le maintien de l'affaissement des bétons fabriqués avec des ciments dont les ions SO_4^{2-} proviennent de différentes sources.
- 2- Étudier l'influence du mode d'introduction des superplastifiants sur la microstructure à jeune âge des pâtes à l'aide d'un microscope électronique environnemental
- 3- Étudier l'hydratation durant la période dormante par conductivité électrique sur des pâtes ayant le même rapport E/C que celui du béton.
- 4- Expliquer le gain de résistance à la compression à 28 jours obtenu avec le superplastifiant à base de polyacrylate.
- 5- Étudier l'influence des ajouts cimentaires sur les interactions entre le ciment et le superplastifiant d'après le schéma ci-dessous.



BIBLIOGRAPHIE

- [1] AÏTCIN, P.-C. (1995) Concrete the most widely used construction material, Adam Neville Symposium on Concrete Technology, 2nd CANMET/ACI International Symposium on Advances in Concrete Technology, SP-154, Las Vegas, p. 257-266.
- [2] LEA, F.M. (1970) The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Ltd, London
- [3] GOSH, S.N. (1983) Advances in Cement Technology, Permagon Press Ltd.
- [4] HUMBOLDT, K.D.H., WEDAG, A.G. (1986) L'évolution technologique du four rotatif avec préchauffeur à cyclones vers le four court, Pyrorapid.
- [5] MEHTA, P.K. (1986) Concrete Structure, Properties, and Materials, Prentice-Hall.
- [6] REGOURD, M. (1982) L'hydratation du ciment Portland, Le béton hydraulique, Paris, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, p. 193-221.
- [7] TAYLOR, H.F.W. (1990) Cement Chemistry, Academic Press Ltd.
- [8] TADROS, M.E., SKALNY, J., KALYONCU, R.S. (1976) Early hydration of C_3S , Journal of the American Ceramic Society, vol. 59, n° 7-8, p. 344-347.
- [9] THOMASSIN, J.H., REGOURD, M., BAILIFF, P., TOURAY, J.C. (1978) Étude de l'hydratation initiale du silicate tricalcique par spectrométrie de photoélectron, X.C.R. Academic Science, série C, 288, p. 93.
- [10] DOUBLE, D.D. (1983) New development in understanding the chemistry of cement hydration, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, A310, p. 53-66.
- [11] PLISKIN, L. (1993) La fabrication du ciment, Éditions Eyrolles.
- [12] REGOURD, M. (1982) Microstructure et propriétés des ciments, mortiers et bétons, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, n° 1/82-734, p. 41-49.
- [13] MAGGION, R. (1989) Étude bibliographique sur l'hydratation et la structure du ciment, Centre de recherche sur les solides à organisation cristalline imparfaite, France.
- [14] BOURAOUI, S. (1997) Effet des sulfates alcalins sur les propriétés des ciments avec et sans superplastifiant, Mémoire de maîtrise ès Sciences appliquées, Département de génie Civil, Université de Sherbrooke, Canada, 115 p.

- [15] AÏTCIN, P.-C. (1996) La compatibilité ciment/superplastifiant, Rapport interne, Chaire industrielle en technologie du béton, Département de génie civil, Université de Sherbrooke, Canada, J1K 2R1, PQ, Canada, 29 p.
- [16] TAGNIT-HAMOU, A. (1995) Les sulfates de calcium, note de cours, Microstructure et physico-chimie des ciments et des bétons, Département de génie civil, Université de Sherbrooke, Canada, chapitre 5, page 89.
- [17] LOCHER, F. W., RICHARTZ, W., SPRUNG, S. (1980) Studies on the behaviour of C_3A in the early stages of cement hydration, Seminar on the Reaction of Aluminates During the Setting of Cements, Eindhoven, Netherlands, April 13-14, Ed. Cembureau.
- [18] OLDER, I., WONNEMAN, R. (1980) Hydration of C_3A in Portland cement in the presence of different forms of calcium sulfate, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Volume. IV, p. 510-513.
- [19] DODSON, V.H. (1990) Concrete Admixtures, Van Nostrand Reinhold, Ed., New York, Structural Engineering Series.
- [20] AÏTCIN, P.-C. (1989) Les fluidifiants, des réducteurs d'eau pas comme les autres, Annales de l'Institut technique du bâtiment et des travaux publics, mars-avril, n° 473, p. 151-155.
- [21] AÏTCIN, P.-C., BARON, J. (1996) Les adjuvants normalisés pour bétons, dans LES BÉTONS, Bases et données pour leur formulation, Édition Eyrolles, Paris, p. 87-131.
- [22] RAMACHANDRAN, V.S. (1995) Concrete Admixtures Handbook, Properties, Science, and Technology, 2nd Edition, Noyes Publications.
- [23] AÏTCIN, P.-C. (1997) High-Performance Concrete - Science and Technology, éd. E & FN SPON.
- [24] JOLICOEUR, C. (1995) Superplasticizers: Chemistry, Mode of Action and Performance Criteria, Béton Canada, Université de Sherbrooke, Canada.
- [25] VICHOT, A. (1990) Les polyméthylénenaphtylsulfonates: Modificateurs de la rhéologie, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 151 p.
- [26] JOLICOEUR, C., NKINAMUBANZI, P.-C., SIMARD, M.-A., PIOTTE, M. (1994) Progress in understanding the functional properties of superplasticizer in fresh concrete, ACI SP-148, p. 63-68.
- [27] UCHIKAWA, H. (1994) Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture, Conference in Tribute to Micheline Moranville Regourd, Edited by Concrete Canada, Faculty of Applied Science, Université de Sherbrooke, Canada, 55 p.

- [28] BAUSSANT, J.-B. (1990) Nouvelle méthode de la formation d'hydrates des ciments - Applications à l'analyse de l'effet d'adjuvants organiques, Thèse de doctorat, Université Franche-Comté, France, n° 156, 194 p.
- [29] FERNON, V. (1994) Étude de nouveaux solides lamellaires obtenus par coprécipitation d'hydrate aluminocalcique et de sulfonate aromatique, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 233 p.
- [30] VERNET, C. (1995) Mécanismes chimiques d'interaction ciment-adjuvants, Centre Technique Groupe, Spa.Guerville, Service physico-chimie du ciment, France, 10 p.
- [31] VERNET, C., CADORET, G. (1992) Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des bétons à hautes performances pendant les premiers jours, in: Les bétons à hautes performances. Caractérisation, Durabilité, Applications, éd. Presses de l'ENPC, Paris, p. 115-128.
- [32] UCHIKAWA, H., HANEHARA, S., SAWAKI, D. (1997) The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, Cement and Concrete Research, vol. 27, n°. 1, p. 37-50.
- [33] NKINAMUBANZI, P.-C. (1993) Influence des dispersants polymériques (superplastifiants) sur les suspensions concentrées et les pâtes de ciment, Thèse de doctorat, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Canada, 180 p.
- [34] BAUSSANT, J.B., VERNET, C., DEFOSSE, C. (1989) Growth of ettringite in diffusion-controlled conditions. Influence of additives on the crystal morphology. 12th Int. Conf. on Cement Microscopy, New-Orleans, Louisiana, USA, p. 186-197.
- [35] PAILLÈRE, A.-M., ALÈGRE, R., RANC, R., BUIL, M. (1984) Interaction entre les réducteurs d'eau-plastifiants et les ciments, Bulletin de liaison des laboratoire des ponts et chaussées, n° 136, mars-avril, p. 105-108.
- [36] DODSON, V.H., HAYDEN, T.D. (1989) Another look at the Portland cement/chemical admixture incompatibility problem, Cement, Concrete and Aggregate, vol. 11, n° 1, p. 52-56.
- [37] MANABE, T., KAWADA, N. (1960) Abnormal setting of cement and cement paste owing to calcium lignosulfonate, Semento Kondunto, n° 162, p. 24-27.
- [38] RANC, R. (1990) Interactions entre les réducteurs d'eau-plastifiants et les ciments, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, n° 782, p. 19-20.
- [39] TAGNIT-HAMOU, A., BAALBAKI, M., AÏTCIN, P.-C. (1992) Calcium-sulfate optimization in low water/cement ratio concretes for rheological purposes, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, vol. 5, p. 21-25.

- [40] TAGNIT-HAMOU, A., AÏTCIN, P.-C. (1993) Cement and superplasticizer compatibility, *World Cement*, août, p. 38-42.
- [41] AÏTCIN, P.-C., JOLICOEUR, C., MacGREGOR, J.G. (1994) Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't, *Concrete International*, mai, vol. 16, n° 5, p. 45-52.
- [42] VERNET, C., NOWORYTA, G. (1992) Interaction des adjuvants avec l'hydratation du C₃A: points de vue chimique et rhéologique, *Journée Technique "Les couples ciment/adjuvant"*, Technodes S.A., Guerville, France.
- [43] MEYER, L.M., PERENCHIO, W.F. (1979) Theory of concrete slump loss as related to the use of chemical admixtures, *Concrete International*, janvier, p. 36-43.
- [44] FONTAINE, C. (1994) Le couple ciment/adjuvant: comment résoudre certaines incompatibilités, 3^e *Journée Technique Adjuvants*, Technodes S.A., Guerville, France.
- [45] JOHNSON, C.D. (1987) Admixture-cement incompatibility: a case history, *Concrete International*, Design and Construction, vol. 9, 4 pages.
- [46] ROLLET, M., LEVY, C., CAVAILLES, R. (1992) Evaluation of compatible superplasticizer for the production of high-strength concrete, 9th *International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, India, vol. 5, p. 115-121.
- [47] BRUERE, G.M. (1963) Importance of mixing sequence when using set-retarding agents with Portland cement, *Nature*, vol. 199, 32 pages.
- [48] DODSON, V.H., FARKAS, E. (1965) Delayed addition of set-retarding admixtures to Portland cement concrete, *Proceedings, American Society for Testing and Materials*, vol. 64, p. 816-826
- [49] BAALBAKI, M., BÉDARD, C. (1995) The influence of delayed addition of water reducer on the properties of normal density concrete, *Second CANMET/ACI International Symposium on Advances in Concrete technology*, Las Vegas. p. 497-511.
- [50] CHIOCCHIO, G., PAOLINI, A.E. (1985) Optimum time for adding superplasticizers to portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*, vol. 15, p. 901-908.
- [51] COLLEPARDI, M., RAMACHANDRAN, V.S. (1992) Effect of admixtures, 9th *International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, vol. 1, p. 529-568.
- [52] COLLEPARDI, M., CERADI, M., BALDINI, G., PAURI, M. (1980) Influence of sulfonated naphtalene on the fluidity of cement pastes, 7th *International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, vol. 3, p. 20-25.

- [53] PAILLIÈRE, A-M., BRIQUET, P. (1980) Influence des résines de synthèse fluidifiantes sur la rhéologie et la déformation des pâtes de ciment avant et en cours de prise, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. 3, p. 186-191.
- [54] PENTTALA, V.E. (1993) Effects of delayed dosage of superplasticizer on high performance concrete, International Congress on the High Strength Concrete, Lillehammer, Norway, p. 874-881.
- [55] DREUX, G., FESTA, J. (1995) Nouveau guide du béton, Éditions Eyrolles, page 70
- [56] de LARRARD, F., HU, C., SEDRAN, T., SZITKAR, J.C., JOLY, M., CLAUX, F., DERKX, F. (1997) A new rheometer for soft-to-fluid fresh concrete, ACI, Materials Journal, vol. 94, n°3, mai-juin, p. 234-243.
- [57] BEAUPRÉ, D. (1994) The rheology of high-performance shotcrete, Doctoral Thesis, University of British Columbia, Canada, 250 pages.
- [58] WALLEVIK, O.H., GØJRV, O.E., (1990) Development of a coaxial cylinders viscometer for fresh concrete, International conference on the properties of fresh concrete, RILEM, London, octobre., p. 213-224.
- [59] LEPAGE, S., DALLAIRE, É., BAALBAKI, M. (1997) Optimisation de la résistance à jeune âge du béton à haute performance spécifié pour la réfection du tablier du pont Champlain, Complément d'étude sur la conception du revêtement en BHP pour le pont Champlain de Montréal, rapport de recherche présenté au Labo S.M. inc., avril, Département de génie civil, Université de Sherbrooke, Canada.
- [60] DALLAIRE, É., LACHEMI, M., AÏTCIN, P.-C., SIMARD, C., ZAKI, A., GUERTIN, J., LAGANIÈRE, G. (1997) Revêtement en béton à haute performance pour le tablier du pont Champlain de Montréal, Séminaire progrès dans le domaine du béton, ACI, Section du Québec et de l'est de l'Ontario, Montréal, 23 p.
- [61] NKINAMUBANZI, P.-C., BAALBAKI, M., AÏTCIN, P.-C. (1997) Comparaison of the performance of four superplasticizers on high-performance concrete, Fifth CANMET/ACI International conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, SP-173, pp. 199-206.
- [62] POULIN, C., JOLICOEUR, G. (1987) Granulométrie des ciments portland par la méthode de l'hydromètre, Groupe de recherche sur le béton, Département de génie civil, Université de Sherbrooke, Québec, 17 p.
- [63] BAALBAKI, M., LEPAGE, S., NKINAMUBANZI, P.-C., AÏTCIN, P.-C. (1998) Étude sur pâte de la compatibilité ciment Type 10 / réducteur d'eau de moyenne portée, rapport final P71, Chaire Industrielle en Technologie du Béton de l'Université de Shebrooke, (Québec), Canada.

- [64] VERNET, C., NOWORYTA, G. (1992) Conductometric test for cement-admixture systems, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of cement, New Delhi, India, Vol. 3, p. 627-633.
- [65] MAXIMILIEN, S., PÉRA, J., CHABANNET, M. (1997) Study of the reactivity of clinkers by means of the conductometric test, Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 1, pp. 63-73.
- [66] METHA, P.K. (1986) Hardened cement paste-microstructure and its relationship to properties, 8th International Congress on the Chemistry of cement, Rio de Janeiro, Brasil.
- [67] HUYNH, H.T. (1996) La compatibilité ciment-superplastifiant dans les bétons à hautes performances, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, France, No. 206, novembre - décembre, p. 63-73.
- [68] ISTA, E., VERHASSELT, A. (1989) Chemical characterization of plasticizers and superplasticizers, ACI SP-119, p. 99-116.
- [69] PIGEON, M. (1984) Composition et hydratation du ciment Portland, notes du cours sur la Technologie avancée des bétons, édité par Aïtcin Pierre-Claude, Département de génie civil, Université de Sherbrooke, Canada, Chapitre 1, 37 pages.
- [70] SIMARD, M-A. (1997) Rapport interne non publié, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Canada.
- [71] COLLEPARDI, M., COPPOLA, L., CERULLI, T., FERRARI, G., PISTOLESI, C., ZAFFARONI, P., QUEEK, F. (1993) Zero slump loss superplasticizer concrete, Proc. Congr. Our world in concrete and structures, Singapore, p. 73-80.
- [72] ANDOH, T., KASE, S., TANAKA, S. (1993) Cement dispersion effect by polycarboxylic acid type admixture, JCA Proc. Cement and Concrete, n° 47, p. 184-189.
- [73] AÏTCIN, P.-C., BAALBAKI, M. (1994) Cement/superplasticizer/air entraining agent compatibility, Fourth CANMET/ACI International conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Montreal, SP-148, pp. 47-62.
- [74] POELLMANN, H. (1988) Effect of organic additives on the hydration behaviour of the aluminate phase of cement, Proceedings of the tenth international conference on cement microscopy, San Antonio, Texas, USA, p. 324-343.
- [75] JEKNAVORIAN, A. A., ROBERTS, L. R., JARDINE, L., KOYATA, H., DARWIN, D. C. (1997) Condensed polyacrylic acid-aminated polyether polymers as superplasticizers for concrete, Fifth CANMET/ACI International conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, SP-173, p. 55-81.

- [76] UCHIKAWA, H., SAWAKI, D., HANEHARA, S. (1995) Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste, Cement and Concrete Research, vol. 25, n° 2, pp. 353-364.